

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE RODIO(I) Y PALADIO(II)
CON LIGANTES DERIVADOS DE *N*-HETEROCICLOS Y ESTUDIO DE SUS
APLICACIONES EN REACCIONES DE HIDROFORMILACIÓN Y DE
ACOPLAMIENTO C-C MIZOROKI-HECK**

POR

FERNANDO CUENÚ CABEZAS M.Sc.



**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

SANTIAGO DE CALI, AGOSTO 2011

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE RODIO(I) Y PALADIO(II)
CON LIGANTES DERIVADOS DE *N*-HETEROCICLOS Y ESTUDIO DE SUS
APLICACIONES EN REACCIONES DE HIDROFORMILACIÓN Y DE
ACOPLAMIENTO C-C MIZOROKI-HECK

FERNANDO CUENÚ CABEZAS

Tesis presentada como requisito final para optar el título
de Doctor en Ciencias-Química

Director

ALBERTO BOLAÑOS RIVERA Ph.D.

Co-directores

RODRIGO ABONÍA GONZÁLEZ Ph.D.

ARMANDO CABRERA ORTIZ Ph.D.

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

SANTIAGO DE CALI

AGOSTO 2011

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

FERNANDO CUENÚ CABEZAS

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE RODIO(I) Y PALADIO(II)
CON LIGANTES DERIVADOS DE *N*-HETEROCICLOS Y ESTUDIO DE SUS
APLICACIONES EN REACCIONES DE HIDROFORMILACIÓN Y DE
ACOPLAMIENTO C-C MIZOROKI-HECK

Palabras clave

Aminopirazoles	base de Tröger	aminochalcona
Indolinona	diazocina	pirimidina
Aminopiridinas	dimetilpirazina	trifenilfosfina
Paladio	Rodio	bromobencenos
Propenilbenceno	alilbenceno	iodobencenos
Hidroformilación	Mizoroki-Heck	sonogashira

DEDICATORIA

A mi esposa Luz Dary Ibargüen Mosquera
a Mis hijas Yahaira y Aymara

A mis padres Santiago Cuenú, María Piedad Cabezas,
a mis hermanos, Nazly, Jairo, Jorge.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco enormemente a quienes creyeron en mí, a quienes me brindaron su apoyo de todas las formas posibles, y ahora entienden, comprenden y se alegran de éste logro tan importante que hemos alcanzado.

A **Dios**, ser supremo por darme la fortaleza, discernimiento, sabiduría y paciencia, además de darme la oportunidad de compartir con mis seres queridos y amigos.

A mis padres **Santiago Cuenú, María Piedad Cabezas**, porque supieron guiarme y hacerme entender que soy el responsable de mi propio destino.

A mi esposa **Luz Dary Ibargüen Mosquera**, por ese cariño, amor, sacrificio y apoyo incondicional.

A mis hijas **Yahaira y Aymara**, que son el verdadero amor, la verdadera felicidad que se puede vivir y sentir.

A mis hermanos **Nazly, Jairo, Jorge**, por la confianza, apoyo, por esa unión familiar, los quiero por siempre.

A la **Universidad del Valle**, por haberme transformado, por permitirme crecer en su seno de conocimiento y darme los valores humanos que solo la mejor Universidad, conocimiento, sabiduría, orgullo y amor.

A la **Universidad del Quindío**, por darme esta valiosísima oportunidad, por creer en mí, por permitir que sea parte de su excelente comunidad académica.

Al instituto de Química, UNAM, por todo el apoyo brindado.

A **Alberto Bolaños**, por la dirección de mi tesis y por confiar en mi en la realización de este trabajo de investigación.

A **Rodrigo Abonia González**, por dirigir mi trabajo de investigación, por enseñarme el camino a la excelencia, rectitud y me enseñó a mirar la química desde una perspectiva diferente, realmente le estaré por siempre agradecido.

A Luis y Carlos (Lab. Espectr. Univalle), por su invaluable colaboración en la toma de espectros y por las charlas a la hora del café.

A mis compañeros y amigos del postgrado en Química.

A mis compañeros de laboratorio

Al profesor **Armando Cabrera**, del Instituto de Química de la Universidad Nacional autónoma de México (UNAM), por sus valiosas sugerencias y enseñanzas, y por su valiosa apoyo incondicional.

A Carmén Marquéz Lab. Cromatografía Instituto de Química UNAM

Simón Hernández y Rubén Toscano Lab. DRX. Instituto de Química UNAM

Enrique Eisei Toma, USP, por los análisis elementales

A todos los **profesores** del departamento de química que me brindaron de su espacio para formarme personal y profesionalmente, y que siempre he considerado eminencias y ejemplos de vida.

Al grupo de Compuestos Heterocíclicos de la Universidad del Valle, por permitir que hiciera parte de ese excelente grupo.

Colciencias y al Banco de la República, por el apoyo financiero a éste trabajo de investigación.

A los evaluadores de éste trabajo de investigación Dra. Esperanza Galarza, Dr. Ricardo Fierro, Dr. Luiz Alves de Oliveira

A Don Ci' (Cicerón Ibargüen), por su valioso apoyo, en especial el gastronómico, que Dios siga bendiciendo esas manos del mejor Chef del mundo.

A todas las personas que participaron directa o indirectamente en el desarrollo de este trabajo, gracias de corazón.

Tabla de contenido

	Pág.
Lista de figuras	xii
Lista de esquemas	xxi
Lista de Tablas	xxii
Lista de Graficas	xxiv
Lista de Acrónimos y abreviaturas	xxv
RESUMEN	xxvi
1. INTRODUCCIÓN	1
2. Estado General del Tema. Marco Teórico	3
2.1 Hidroformilación	3
2.2. Reacción de acoplamiento C-C Mizoroki-Heck	5
3. Planteamiento del Problema	10
4. Objetivos	15
4.1. Objetivo General	15
4.2. Objetivos Específicos	15
5. Parte experimental	17
5.1. Solventes y reactivos	17
5.2 Materiales y equipos	17
6. Síntesis de nuevos compuestos orgánicos	20
6.1. Síntesis entre fczol y 2-piridincarboxaldehído	21
6.1.1 IR del compuesto (20)	22
6.1.2 Espectrometría de masas del compuesto (20)	23
6.1.3 RMN del compuesto (20)	24
6.1.3.1 RMN ¹ H del compuesto (20)	24
6.1.3.2. RMN ¹³ C del compuesto (20)	25
6.1.3.3. DEPT del compuesto (20)	25
6.1.4. Cristalografía de rayos X del compuesto (20)	28
6.2. Reacción de condensación entre el compuesto (7) y 2-piridincarboxaldehído sin adición de ácido acético	29
6.2.1 IR de los compuestos (21) y (22)	30

	Pág.
6.2.2. Espectrometría de masas de los compuestos (21) y (22)	31
6.2.3. RMN de los compuestos (21) y (22)	32
6.2.3.1 RMN ¹ H de los compuestos (21) y (22)	32
6.2.3.2 RMN ¹³ C de los compuestos (21) y (22)	33
6.2.4. Cristalografía de rayos X de los compuestos (21) y (22)	34
6.3. Síntesis de 1,6-bis(4-bromofenil)-3,8-dimetil-4,9-dipiridin-2-il-1,6-dihidrodipirazolo[3,4- <i>b</i> :3',4'- <i>f</i>][1,5]diazocina (24)	37
6.3.1. Espectroscopia IR del compuesto (24)	37
6.3.2. Espectrometría de masas del compuesto (24)	38
6.3.3. RMN del compuesto (24)	39
6.3.3.1. RMN ¹ H del compuesto (24)	39
6.3.3.2. RMN ¹³ C del compuesto (24)	40
6.3.3.3. DEPT del compuesto (24)	41
6.4. Síntesis del compuesto (25)	42
6.4.1. Espectroscopia IR del compuesto (25)	43
6.4.2. Espectrometría de masas del compuesto (25)	44
6.4.3. RMN del compuesto (25)	44
6.4.3.1 RMN ¹ H del compuesto (25)	44
6.4.3.2. RMN ¹³ C del compuesto (25)	45
6.5. Síntesis de 3- <i>tert</i> -butil-1-(3-nitrofenil)-1 <i>H</i> -pirazol-5-amina (26)	46
6.5.1. Espectroscopia IR del compuesto (26)	47
6.5.2. Espectrometría de masas del compuesto (26)	48
6.5.3. RMN del compuesto (26)	48
6.5.3.1. RMN ¹ H del compuesto (26)	48
6.5.3.2. RMN ¹³ C del compuesto (26)	49
6.5.3.3. DEPT del compuesto (26)	50
6.6. Síntesis de (<i>E</i>)-3- <i>tert</i> -butil-1-(3-nitrofenil)- <i>N</i> -(piridin-2-ilmetilene)-1 <i>H</i> -pirazol-5-amina (27)	51
6.6.1. Espectroscopia IR del compuesto (27)	52
6.6.2. Espectrometría de masas del (27)	53
6.5.3. RMN del compuesto (27)	53
6.5.3.1. RMN ¹ H del compuesto (27)	53

	Pág.
6.6.3.2. RMN ^{13}C del compuesto (27)	54
6.6.3.3. DETP del compuesto (27)	55
6.7. Síntesis de (3,8-dimetil-1,6-bis(3-nitrofenil)-4,9-dipiridin-2-il-1,6-dihidrodipirazolo[3,4- <i>b</i> :3',4'- <i>f</i>][1,5]diazocina. (28)	56
6.7.1 IR. del compuesto del compuesto (28)	56
6.7.2. Espectrometría de masas del compuesto (28)	57
6.7.3. RMN del compuesto (28)	58
6.7.3.1. RMN ^1H del compuesto (28)	58
6.7.3.2. RMN ^{13}C del compuesto (28)	58
6.7.3.3. DEPT del compuesto (28)	60
6.8. CONCLUSIONES	61
BIBLIOGRAFIA	62
7. SINTESIS DE COMPLEJOS DE RODIO	63
7.1 Síntesis y caracterización de <i>trans</i> - $[\text{RhCl}(4\text{-}\text{tbp})](\text{PPh}_3)_2$	63
7.1.1. IR del complejo <i>trans</i> - $[\text{RhCl}(4\text{-}\text{tbp})](\text{PPh}_3)_2$	63
7.1.2. RMN del complejo <i>trans</i> - $[\text{RhCl}(4\text{-}\text{tbp})](\text{PPh}_3)_2$	65
7.1.2.1. RMN ^{31}P . del complejo <i>trans</i> - $[\text{RhCl}(4\text{-}\text{tbp})](\text{PPh}_3)_2$	65
7.1.2.2. RMN ^1H . del complejo <i>trans</i> - $[\text{RhCl}(4\text{-}\text{tbp})](\text{PPh}_3)_2$	65
7.1.2.3. RMN ^{13}C . del complejo <i>trans</i> - $[\text{RhCl}(4\text{-}\text{tbp})](\text{PPh}_3)_2$	67
7.2 Síntesis y caracterización de <i>trans</i> - $[\text{RhCl}(2,6\text{-dmpz})](\text{PPh}_3)_2$	68
7.2.1. IR del complejo <i>trans</i> - $[\text{RhCl}(2,6\text{-dmpz})](\text{PPh}_3)_2$	69
7.2.2. RMN del complejo <i>trans</i> - $[\text{RhCl}(2,6\text{-dmpz})](\text{PPh}_3)_2$	70
7.2.2.1. RMN ^{31}P del complejo <i>trans</i> - $[\text{RhCl}(2,6\text{-dmpz})](\text{PPh}_3)_2$	70
7.2.2.2. RMN ^1H del complejo <i>trans</i> - $[\text{RhCl}(2,6\text{-dmpz})](\text{PPh}_3)_2$	70
7.2.2.3. RMN ^{13}C del complejo <i>trans</i> - $[\text{RhCl}(2,6\text{-dmpz})](\text{PPh}_3)_2$	72
7.3. Síntesis de <i>cis</i> -cloro(4-metilpiridina) <i>bis</i> -(trifenilfosfina)rodio(I)	74
7.3.1. IR. del complejo <i>cis</i> - $[\text{RhCl}(4\text{-mpy})](\text{PPh}_3)_2$	74
7.3.2. RMN del complejo <i>cis</i> - $[\text{RhCl}(4\text{-mpy})](\text{PPh}_3)_2$	76
7.3.2.1. RMN ^{31}P del complejo <i>cis</i> - $[\text{RhCl}(4\text{-mpy})](\text{PPh}_3)_2$	76
7.3.2.2. RMN ^1H del complejo <i>cis</i> - $[\text{RhCl}(4\text{-mpy})](\text{PPh}_3)_2$	77
7.3.2.3. RMN ^{13}C del complejo <i>cis</i> - $[\text{RhCl}(4\text{-mpy})](\text{PPh}_3)_2$	78
7.4. Síntesis y caracterización de $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})](\mathbf{10})$	80

	Pág.
7.4.1. IR del complejo [RhCl(COD)(10)]	80
7.4.2. Espectrometría FAB (+) del complejo [RhCl(η^4 -1,5-COD)(10)]	82
7.4.3. RMN del complejo [RhCl(COD)(10)]	83
7.4.3.1. RMN ^1H del complejo [RhCl(COD)(10)]	83
7.4.3.2. RMN ^{13}C del complejo [RhCl(η^4 -1,5-COD)(10)]	84
7.5. Síntesis y caracterización del complejo [RhCl(η^4 -1,5-COD)(11)]	86
7.5.1. Espectroscopia IR del complejo [RhCl(η^4 -1,5-COD)(11)]	87
7.5.2. RMN del complejo [RhCl(η^4 -1,5-COD)(11)]	88
7.5.2.1. RMN ^1H del complejo [RhCl(COD)(11)]	88
7.5.2.2. RMN ^{13}C del complejo [RhCl(η^4 -1,5-COD)(11)]	90
7.6. Síntesis y caracterización del complejo [RhCl(η^4 -1,5-COD)(12)]	92
7.6.1. IR del complejo [RhCl(η^4 -1,5-COD)(12)]	92
7.6.2. RMN del complejo [RhCl(η^4 -1,5-COD)(12)]	94
7.6.2.1. RMN ^1H del complejo [RhCl(η^4 -1,5-COD)(12)]	94
7.6.2.2. RMN ^{13}C del complejo [RhCl(η^4 -1,5-COD)(12)]	95
7.7. Síntesis de [RhCl(η^4 -1,5-COD)(13)]	96
7.7.1. Espectroscopia IR del complejo [RhCl(η^4 -1,5-COD)(13)]	96
7.7.2. RMN del complejo [RhCl(η^4 -1,5-COD)(13)]	98
7.7.2.1. RMN ^1H del complejo [RhCl(η^4 -1,5-COD)(13)]	98
7.7.2.2. RMN ^{13}C del complejo [RhCl(η^4 -1,5-COD)(13)]	99
7.8. Síntesis y caracterización del complejo [RhCl(COD)(14)]	101
7.8.1. Espectroscopia IR del complejo [RhCl(η^4 -1,5 COD)(14)]	101
7.8.2. Espectrometría de masas FAB positivo del complejo [RhCl(η^4 -1,5 COD)(14)]	103
7.8.3. RMN del complejo [RhCl(η^4 -1,5 COD)(14)]	103
7.8.3.1. RMN ^1H del complejo [RhCl(η^4 -1,5 COD)(14)]	103
7.8.3.2. RMN ^{13}C del complejo [RhCl(η^4 -1,5-COD)(14)]	104
7.9. Síntesis y caracterización del complejo [RhCl(η^4 -1,5-COD)(9)]	106
7.9.1. IR del Complejo [RhCl(COD)(9)]	106
7.9.2. RMN del Complejo [RhCl(η^4 -1,5-COD)(9)]	108
7.9.2.1. RMN ^1H del Complejo [RhCl(η^4 -1,5-COD)(9)]	108
7.9.2.2. RMN ^{13}C del Complejo [RhCl(η^4 -1,5-COD)(9)]	109

	Pág.
7.9.2.3. Cristalografía de rayos X del Complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(9)]$	111
7.10. Síntesis de $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(4\text{-tbp})]$	114
7.10.1. IR del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(4\text{-tbp})]$	115
7.10.2. RMN del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(4\text{-tbp})]$	116
7.10.2.1 RMN ^1H complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(4\text{-tbp})]$	116
7.10.2.2 RMN ^{13}C complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(4\text{-tbp})]$	117
7.10.3. Rayos X del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(4\text{-tbp})]$	118
7.11. CONCLUSIONES	121
BIBLIOGRAFIA	122
8. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE PALADIO	123
8.1. Síntesis del compuesto $[\text{PdCl}_2(9)]_2$	123
8.1.1. Espectroscopia IR del complejo $[(\text{PdCl}_2)(9)]_2$	123
8.1.2. Espectroscopia IR del complejo $[(\text{PdCl}_2)(9)]_2$	125
8.1.3. Espectroscopia RMN del complejo $[(\text{PdCl}_2)(9)]_2$	127
8.1.3.1. RMN ^1H del complejo $[(\text{PdCl}_2)(9)]_2$	127
8.1.3.2. RMN ^{13}C del complejo $[(\text{PdCl}_2)(9)]_2$	128
8.2. Síntesis del compuesto $[\text{PdBr}_2(9)]_2$	130
8.2.1. Espectroscopia IR del complejo $[(\text{PdBr}_2)(9)]_2$.	131
8.2.2. Espectrometría FAB masas del complejo $[(\text{PdBr}_2)(9)]_2$	132
8.2.3. Espectroscopia RMN del compuesto $[\text{PdBr}_2(9)]_2$	134
8.2.3.1 RMN ^1H del compuesto $[\text{PdBr}_2(9)]_2$	134
8.2.3.2. RMN ^{13}C del compuesto $[\text{PdBr}_2(9)]_2$	135
8.3. Síntesis del compuesto $[\text{PdI}_2(9)]_2$	136
8.3.1. IR del complejo $[\text{PdI}_2(9)]_2$.	137
8.3.2. Espectrometría de masas FAB +del complejo $[\text{PdI}_2(9)]_2$	138
8.3.3. Espectroscopia RMN del complejo $[\text{PdI}_2(9)]_2$	140
8.3.3.1. RMN ^1H del complejo $[\text{PdI}_2(9)]_2$	140
8.3.3.2. RMN ^{13}C del complejo $[\text{PdI}_2(9)]_2$	141
8.4. Síntesis de complejos de dicloropaladio conteniendo chalconas e indolinonas como ligantes	143
8.4.1. IR de complejos de paladio con chalconas e indolinonas	144
8.4.2. Espectrometría de FAB masas de los complejos $[\text{PdCl}_2(N\text{-het})]_2$	147

	Pág.
8.4.2.1. Espectrometría de masas FAB + del complejo $[\text{PdCl}_2(\mathbf{14})]_2$	147
8.4.2.2. Espectrometría de masas FAB + del complejo $[\text{PdCl}_2(\mathbf{11})]_2$	148
8.4.2.3. Espectrometría de masas FAB + del complejo $[\text{PdCl}_2(\mathbf{13})]_2$	150
8.4.2.4. Espectrometría de masas FAB + del complejo $[\text{PdCl}_2(\mathbf{29})]_2$	151
8.4.3. RMN de complejos de paladio con chalconas e indolinonas	154
8.4.3.1. RMN ^1H de complejos de paladio con chalconas e indolinonas	154
8.4.3.2. RMN ^{13}C de complejo de paladio con chalconas e indolinonas	153
8.4.3.2.1. RMN ^{13}C del complejo $[\text{PdCl}_2(\mathbf{11})]_2$	153
8.5. Síntesis del complejo <i>trans</i> - $[\text{PdCl}_2(\mathbf{7})]_2$	157
8.5.1. Espectroscopia IR del complejo <i>trans</i> - $[\text{PdCl}_2(\mathbf{7})]_2$	157
8.5.2. Espectrometría FAB masas positivo de <i>trans</i> - $[\text{PdCl}_2(\mathbf{7})]_2$.	159
8.5.3. RMN del complejo <i>trans</i> - $[\text{PdCl}_2(\mathbf{7})]_2$	161
8.5.3.1. RMN ^1H del complejo <i>trans</i> - $[\text{PdCl}_2(\mathbf{7})]_2$	161
8.5.3.2. RMN ^{13}C del complejo <i>trans</i> - $[\text{PdCl}_2(\mathbf{7})]_2$	162
8.6. Síntesis del complejo $[(\text{PdCl}_2)_2(\mathbf{8})]$	163
8.6.1. Espectroscopia IR del complejo $[\text{PdCl}_2-(\mathbf{8})]$	164
8.6.2. RMN del complejo $[(\text{PdCl}_2)_2(\mathbf{8})]$	165
8.6.2.1. RMN ^1H del complejo $[(\text{PdCl}_2)_2(\mathbf{8})]$	165
8.6.2.2. RMN ^{13}C del complejo $[(\text{PdCl}_2)_2(\mathbf{8})]$	167
8.6.3. Cristalografía de rayos X. del complejo $[(\text{PdCl}_2)_4(\mathbf{8})_2]$	168
8.6.3. Espectroscopia Electrónica del complejo $[(\text{PdCl}_2)_4(\mathbf{8})_2]$	169
8.7. Síntesis del complejo $\text{Pd}_4\text{Cl}_8(20)_2$	173
8.7.1. Espectroscopia IR del complejo $\text{Pd}_4\text{Cl}_8(20)_2$	173
8.7.2. Espectrometría FAB masas del complejo $\text{Pd}_4\text{Cl}_8(20)_2$	175
8.7.3. RMN ^1H del complejo $\text{Pd}_4\text{Cl}_8(20)_2$	177
8.8. CONCLUSIONES	179
BIBLIOGRAFIA	181
9. Hidroformilación en fase homogénea de alil y propenilbencenos	182
9.1. Hidroformilación de eugenol con el complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(4\text{-}\mathbf{t}\text{py})]$	182
9.1.1. Efecto de la presión en la hidroformilación de eugenol	182
9.1.2. Efecto de las presiones parciales en la hidroformilación de eugenol	184
9.1.3. Efecto de la temperatura en la hidroformilación de eugenol	185

	Pág.
9.1.4. Efecto de la adición de 4- <i>tbpy</i> en la hidroformilación de eugenol	185
9.1.5. Hidroformilación de isoeugenol con $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(4\text{-}tbpy)]$	186
9.1.6. Reciclaje del catalizador en la hidroformilación de eugenol con $\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(4\text{-}tbpy)$.	186
9.2. Hidroformilación de alil y propenilbenceno utilizando los complejos del tipo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(n\text{-}ampy)]$	191
9.2.1. Efecto de la presión parcial en la hidroformilación de eugenol utilizando el complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(4\text{-}ampy)]$	192
9.2.2. Efecto de la presión total en la hidroformilación de eugenol utilizando el complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(4\text{-}ampy)]$	194
9.2.3. Efecto de la temperatura en la hidroformilación de eugenol utilizando el complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(4\text{-}ampy)]$	195
9.3. Hidroformilación de alil y propenilbencenos con complejos del tipo $\text{RhCl}(\text{COD})(\text{N-het})$	196
9.3.1. Hidroformilación alil y propenilbencenos con el complejo $[\text{RhCl}(\text{COD})(\mathbf{10})]$	196
9.3.2. Hidroformilación alil y propenilbencenos con el complejo $[\text{RhCl}(\text{COD})(\mathbf{14})]$	196
9.4. HIDROFORMILACIÓN DE ALIL Y PROPENILBENCENOS UTILIZANDO COMPLEJOS DEL TIPO $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{N-het})]$	198
9.4.1. Hidroformilación de alil y propenilbencenos con el complejo $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(4\text{-}mpy)]$	198
9.4.1.1. Efecto de la temperatura de reacción	199
9.4.1.2. Efecto de la presión	200
9.4.1.3. Efecto de la concentración del catalizador	200
9.4.1.4. Efecto del solvente	200
9.4.1.5. Efecto de la adición de ligantes	203
9.4.1.6. Hidroformilación de isoeugenol	203
9.4.1.7. Hidroformilación de 4-alilanol y <i>trans</i> -anetol	205
9.5 CONCLUSIONES	207
BIBLIOGRAFIA	209
10. Reacciones de acoplamiento C-C Mizoroki-Heck	210
10.1. Reacciones de $[\text{PdCl}_2(\mathbf{9})]_2$, acoplamiento C-C tipo Mizoroki-Heck con Complejos del tipo $[\text{PdX}_2(\mathbf{9})]_2$	210
10.2. Reacciones tipo Mizoroki-Heck con el complejo <i>trans</i> - $[\text{PdCl}_2(\mathbf{9})]_2$	215

10.2.1.	Test catalítico para la determinación de la homogeneidad de la reacción tipo Mizoroki- Heck con el complejo <i>trans</i> -[PdCl ₂ (9)] ₂	216
10.2.2.	Reciclaje del catalizador en la reacción de acoplamiento C-C tipo Mizoroki-Heck con el complejo <i>trans</i> [PdCl ₂ (9)] ₂ .	216
10.2.3.	Efecto de la base en la reacción de acoplamiento C-C tipo Mizoroki-Heck con el complejo <i>trans</i> -[PdCl ₂ (9)] ₂	217
10.2.4.	Efecto de la temperatura en la reacción de acoplamiento C-C tipo Mizoroki-Heck con el complejo <i>trans</i> -[PdCl ₂ (9)] ₂	219
10.2.5.	Reacción de acoplamiento C-C tipo Mizoroki-Heck con el complejo <i>trans</i> -[PdCl ₂ (9)] ₂ .	219
10.2.5.1	Reacciones de acoplamiento C-C tipo Mizoroki-Heck de 2 y 4-bomotolueno con estireno	219
10.2.5.2	Reacción de acoplamiento C-C Mizoroki-Heck de yodobencenos	221
10.2.5.3.	Reacciones de acoplamiento C-C tipo Mizoroki-Heck con Complejos del tipo [PdCl ₂ (N-het)] ₂	223
10.3	Reacción de acoplamiento C-C tipo Mizoroki-Heck de 2,3-DHF con yodobencenos	229
10.3.1.	Reacción entre 2,3-DHF y 4-nitro-yodobenceno	229
10.3.2.	Reacción entre 2,3-DHF y 4-yodoanisol	231
10.3.3.	Reacción entre 2,3-DHF y yodobenceno	231
10.4.	Reacción de acoplamiento C-C Mizoroki-Heck con complejos de paladio conteniendo los ligantes derivados del pirazol	234
10.4.1.	Reacciones de acoplamiento C-C Mizoroki-Heck con el complejo [PdCl ₂ (7)] ₂	234
10.4.1.1.	Reacción de acoplamiento C-C Mizoroki-Heck de 2,3-DHF y yodobenceno con el complejo [PdCl ₂ (7)] ₂	236
10.4.1.2.	Reacción de acoplamiento C-C Sonogashira con el complejo [PdCl ₂ (7)] ₂	237
10.4.2.	Reacciones de acoplamiento C-C Mizoroki-Heck entre yodobenceno y estireno con complejos de paladio con ligantes diazocina, pirimidina y la base de Tröger.	237
10.4.2.1.	Test de la gota de Hg con el complejo [(PdCl ₂) ₄ (8)] ₂	240
10.4.2.2.	Reacciones Mizoroki-Heck entre estireno y los yodobencenos con el complejo [(PdCl ₂) ₄ (8)] ₂	241
10.4.2.2.1.	Efecto de la temperatura en las reacciones Mizoroki-Heck entre estireno y los yodobenceno con el complejo [(PdCl ₂) ₄ (8)] ₂	241

11.4.2.2.2.	Determinación de las constantes de velocidad para la producción del <i>trans</i> -estilbeno y el 1,1-difenileteno en la reacción Mizoroki-Heck entre estireno y los yodobenceno con el complejo $[(\text{PdCl}_2)_4(\mathbf{8})_2]$	243
10.4.2.3.	Reacción de acoplamiento C-C Mizoroki-Heck entre 2,3-DHF y derivados del yodobenceno	249
10.4.2.4.	Reacción de acoplamiento C-C tipo Heck entre 1-vinil-2-pirrolidona y yodobenceno con el complejo $[(\text{PdCl}_2)_4(\mathbf{8})_2]$	249
10.4.2.5.	Reacción de acoplamiento C-C tipo Heck entre 4-vinilpiridina y yodobenceno con el complejo $[(\text{PdCl}_2)_4(\mathbf{8})_2]$	251
10.4.2.6.	Reacción de acoplamiento C-C Sonogashira de fenilacetileno y yodobenceno con el complejo $[(\text{PdCl}_2)_4(\mathbf{8})_2]$	253
10.5	CONCLUSIONES	253
	BIBLIOGRAFIA	254
11.	PERSPECTIVAS	257

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1. Estructura de indobufeno	4
Figura 2.2. Estructura del complejo dicarbonil(piridilcarboxilato)rodio(I)	4
Figura 2.3. Productos de la reacción Mizoroki-Heck	5
Figura 2.4. Síntesis de ácidos α -aril propiónicos	6
Figura 2.5. Formación de cluster de paladio	6
Figura 3.1. Estructura de derivados de la piridina y pirazina.	11
Figura 3.2. Estructura de 5-amino-3-terbutil-1-fenilpirazol y del derivado pirazólico de la base de Tröger	12
Figura 3.3. Derivados de las chalconas e indolinonas.	12
Figura 3.4. Alil y propenilbencenos.	13
Figura 5.1 Estructura del compuesto (9)	19
Figura 6.1. IR del compuesto (20)	22
Figura 6.2. Espectrometría de masas del compuesto (20)	23
Figura 6.3. RMN ^1H del compuesto (20), solvente CDCl_3	24
Figura 6.4. RMN ^{13}C del compuesto (20), solvente CDCl_3	25
Figura 6.5. DEPT del compuesto (20), solvente CDCl_3	26
Figura 6.6. Estructura propuesta del compuesto (20) 3,8-di- <i>tert</i> -butil-1,6-difenil-4,9-dipiridin-2-il-1,6-dihidrodipirazolo[3,4- <i>b</i> :3',4'- η [1,5]diazocina	27
Figura 6.7. Estructura del derivado pirazólico de la diazocina (20), usando DTF.	27
Figura 6.8. Estructura molecular del compuesto (20), a partir de la Difracción de rayos X.	29
Figura 6.9. IR del compuesto (21), en pastilla de KBr.	31
Figura 6.10. IR del compuesto (22), en pastilla de KBr.	31
Figura 6.11. Espectrometría de masas de los compuestos (21) y (22)	32
Figura 6.12. Espectro de RMN ^1H para (21). Solvente	33
Figura 6.13. Espectro de RMN ^{13}C para el compuesto (21) Solvente CDCl_3	34
Figura 6.14. Estructura molecular del compuesto (21)	35
Figura 6.15. Estructura molecular del compuesto (22)	35
Figura 6.16. Monocristal y estructura de la red cristalina del compuesto (21)	35
Figura 6.17. Monocristal y estructura de la red cristalina del compuesto (22)	36

	Pág.
Figura 6.18. Espectro IR del compuesto (24), tomado en KBr	38
Figura 6.19. Espectrometría de masas del compuesto (24)	38
Figura 6.20. Espectro de RMN ^1H del compuesto (24), solvente DMSO- d_6	39
Figura 6.21. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto (24), solvente DMSO- d_6	40
Figura 6.22. Espectro de DEPT del compuesto (24), solvente DMSO- d_6	41
Figura 6.23. Estructura del compuesto (24), optimizada usando Gaussian 03	42
Figura 6.24. Espectroscopia IR del compuesto (25), en pastilla de KBr	43
Figura 6.25. Espectrometría de masas del compuesto (25)	44
Figura 6.26. Espectro RMN ^1H del compuesto (25), solvente en CDCl_3	45
Figura 6.27. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto (25), solvente CDCl_3	4
Figura 6.28. Espectroscopia IR del compuesto (26), en pastilla de KBr	47
Figura 6.29. Espectrometría de masas del compuesto (26)	48
Figura 6.30. Espectro RMN ^1H del compuesto (26), en DMSO- d_6	49
Figura 6.31. Espectro RMN ^{13}C del compuesto (26), en DMSO- d_6	50
Figura 6.32. DEPT-135 del compuesto (26), en DMSO- d_6	51
Figura 6.33. Espectroscopia IR del compuesto (27), en pastilla de KBr	52
Figura 6.34. Espectrometría de masas del compuesto (27)	53
Figura 6.35. Espectro RMN ^1H del compuesto (27), en CDCl_3	54
Figura 6.36. Espectro RMN ^{13}C del compuesto (27), en CDCl_3	55
Figura 6.37. DEPT-135 del compuesto (27), en CDCl_3	55
Figura 6.38. Espectroscopia IR del compuesto (28), en pastilla de KBr	57
Figura 6.39. Espectrometría de masas del compuesto (28)	58
Figura 6.40. Espectro RMN ^1H del compuesto (28), solvente en CDCl_3	59
Figura 6.41. Espectro RMN ^{13}C del compuesto (28), en CDCl_3	59
Figura 6.42. DEPT-135 del compuesto (28), en CDCl_3	60
Figura 6.43. Estructura del compuesto (28), optimizadas Gaussian 03	61
Figura 7.1. Espectro IR del complejo $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(4\text{-tbp})]$, en pastilla de KBr	64
Figura 7.2. Espectro IR de $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(4\text{-tbp})]$, región de $330\text{-}230\text{ cm}^{-1}$, en KBr	64
Figura 7.3. Espectro RMN ^{31}P del complejo $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(4\text{-tbp})]$, en CDCl_3	65
Figura 7.4. Espectro RMN ^1H del complejo $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(4\text{-tbp})]$, solvente CDCl_3	66
Figura 7.5. Estructuras de la PPh_3 y 4-tbp	66
Figura 7.6. Espectro RMN ^{13}C del complejo $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(4\text{-tbp})]$, en CDCl_3	67

	Pág.
Figura 7.7. Estructura del complejo <i>trans</i> -[RhCl(PPh ₃) ₂ (4- <i>tpy</i>)]	68
Figura 7.8. Espectro IR del complejo RhCl(PPh ₃) ₂ (2,6-dmpz), en pastilla de KBr	69
Figura 7.9. Espectro IR del complejo RhCl(PPh ₃) ₂ (2,6-dmpz), en pastilla de KBr	70
Figura 7.10. Espectro RMN ³¹ P del complejo RhCl(PPh ₃) ₂ (2,6-dmpz) ₂	71
Figura 7.11. Espectro RMN ¹ H de RhCl(PPh ₃) ₂ (2,6-dmpz), solvente CDCl ₃	71
Figura 7.12. Estructura de la 2,6-dmpz	72
Figura 7.13. Posibles modos de coordinación del ligante 2,6-dmpz	72
Figura 7.14. Espectro RMN ¹³ C del complejo RhCl(PPh ₃) ₂ (2,6-dmpz), en CDCl ₃	73
Figura 7.15. Estructura de <i>trans</i> - [RhCl(2,6-dmpz)(PPh ₃) ₂]	73
Figura 7.16. Espectro infrarrojo de [RhCl(PPh ₃) ₂ (4- <i>mpy</i>)], en pastilla de KBr	75
Figura 7.17. Espectro infrarrojo de [RhCl(PPh ₃) ₂ (4- <i>mpy</i>)], entre 470-240 cm ⁻¹	75
Figura 7.18. Espectro RMN ³¹ P de [RhCl(PPh ₃) ₂ (4- <i>mpy</i>)], solvente CDCl ₃	76
Figura 7.18.a. RMN ³¹ P de [RhCl(PPh ₃) ₂ (4- <i>mpy</i>)]. 31.30-29.70 ppm, en CDCl ₃	77
Figura 7.19. RMN ¹ H de [RhCl(PPh ₃) ₂ (4- <i>mpy</i>)]. 31.30-29.70 ppm, en CDCl ₃ .	77
Figura 7.20. Estructura de 4-metilpiridina	78
Figura 7.21. Espectro RMN ¹³ C de [RhCl(PPh ₃) ₂ (4- <i>mpy</i>)]. solvente CDCl ₃ .	79
Figura 7.22. Estructura del complejo <i>cis</i> -[RhCl(PPh ₃) ₂ (4- <i>mpy</i>)]	80
Figura 7.23. Espectro IR del complejo [RhCl(COD)(10)], en KBr	81
Figura 7.24. Espectro IR del complejo [RhCl(COD)(10)], región de 475-240 cm ⁻¹ , en KBr	82
Figura 7.25. Espectrometría FAB (+) del complejo [RhCl(η ⁴ - COD)(10)]	82
Figura 7.26. Espectro RMN ¹ H del complejo [RhCl(COD)(10)], en DMSO- <i>d</i> ₆	83
Figura 7.27. Estructura del compuesto (10)	84
Figura 7.28. RMN ¹³ C del complejo [RhCl(η ⁴ -1,5-COD)(10)], en DMSO- <i>d</i> ₆	85
Figura 7.29. Estructura del complejo [RhCl(η ⁴ -1,5-COD)(10)]	86
Figura 7.30. Espectro IR de [RhCl(η ⁴ -1,5-COD)(11)], tomado en pastilla de KBr	87
Figura 7.31. IR de [RhCl(η ⁴ -1,5-COD)(11)], región de 440- 240 cm ⁻¹ , en KBr	88
Figura 7.32. Estructura del compuesto (11)	89
Figura 7.33. Espectro RMN ¹ H de [RhCl(η ⁴ -1,5-COD)(11)] tomado DMSO- <i>d</i> ₆	89
Figura 7.34. Espectro RMN ¹³ C [RhCl(η ⁴ -1,5-COD)(11)], tomado DMSO- <i>d</i> ₆	90
Figura 7.35. Estructura del complejo [RhCl(η ⁴ -1,5-COD)(11)]	91
Figura 7.36. Espectro IR del complejo [RhCl(η ⁴ -1,5-COD)(12)], en KBr	93

	Pág.
Figura 7.37. IR de $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{12})]$, región de $450\text{-}240\text{ cm}^{-1}$, KBr	93
Figura 7.38. RMN ^1H de $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{12})]$, en $\text{DMSO-}d_6$, a $60\text{ }^\circ\text{C}$	94
Figura 7.39. Estructura del compuesto (12)	95
Figura 7.40. Espectro RMN ^{13}C de $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{12})]$, solvente $\text{DMSO-}d_6$	95
Figura 7.41. Estructura del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{12})]$	96
Figura 7.42. Espectro IR del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5 COD})(\mathbf{12})]$, en KBr	97
Figura 7.43. IR del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5 COD})(\mathbf{13})]$, en KBr, $575\text{-}250\text{ cm}^{-1}$	98
Figura 7.44. Espectro RMN ^1H de $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5 COD})(\mathbf{13})]$, en $\text{DMSO-}d_6$	99
Figura 7.45. Estructura del compueso (13)	99
Figura 7.46. Espectro RMN ^{13}C de $\text{RhCl}(\text{COD})(\mathbf{13})$, tomado $\text{DMSO-}d_6$	100
Figura 7.47. Estructura del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5 COD})(\mathbf{13})]$	100
Figura 7.48. Espectro IR del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{14})]$, en pastilla de KBr	102
Figura 7.49. IR a bajas frecuencias del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{14})]$	102
Figura 7.50. Espectrometría FAB masas + de $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{14})]$	103
Figura 7.51. Espectro RMN ^1H de $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{14})]$, en $\text{DMSO-}d_6$	104
Figura 7.52. Estructura del ligante (14)	104
Figura 7.53. Espectro RMN ^{13}C de $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{14})]$, en $\text{DMSO-}d_6$	105
Figura 7.54. Estructura del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{14})]$	105
Figura 7.55. Espectro IR de $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{9})]$, tomado pastilla de KBr	107
Figura 7.56. Espectro IR de $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{9})]$, entre $420\text{ a }220\text{ cm}^{-1}$, en KBr	107
Figura 7.57. Espectro RMN ^1H de $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{9})]$, en $\text{DMSO-}d_6$	108
Figura 7.58. Estructura del compuesto (9)	109
Figura 7.59. RMN ^{13}C de $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{9})]$, en $\text{DMSO-}d_6$	110
Figura 7.60. Estructura del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{9})]$	110
Figura 7.61. Estructura molecular del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{9})]$	111
Figura 7.62. Vista de la estructura molecular del complejo de rodio con la beta hidroxiketona como ligante	112
Figura 7.63 Estructura molecular de 1-(2-aminofenil)-3-hidroxi-3-(piridin-4-il)-1-propanona.	112
Figura 7.64. Espectro IR del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(4\text{-}\textit{t}\text{bpy})]$	115
Figura 7.65. IR del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(4\text{-}\textit{t}\text{bpy})]$, a bajas frecuencias	116
Figura 7.66. Espectro RMN ^1H de $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(4\text{-}\textit{t}\text{bpy})]$, en $\text{DMSO-}d_6$	117

	Pág.
Figura 7.67. Espectro RMN ^{13}C de $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD4-}\textit{t}\text{bpy})]$, en $\text{DMSO-}d_6$	118
Figura 7.68. Vista de una sección de la red cristalina y la estructura molecular del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD4-}\textit{t}\text{bpy})]$	119
Figura 8.1. Espectro IR del complejo $[\text{PdCl}_2(\textbf{9})]_2$, en pastilla de KBr	124
Figura 8.2. Espectro IR del complejo $[\text{PdCl}_2(\textbf{9})]_2$, en pastilla de KBr	125
Figura 8.3. Espectro FAB+ del complejo $[(\text{PdCl}_2)(\textbf{9})]_2$	126
Figura 8.4. Rompimientos en el espectro FAB+ del complejo $[(\text{PdCl}_2)(\textbf{9})]_2$	126
Figura 8.5. Espectros RMN ^1H , de $[\text{PdCl}_2(\textbf{9})]_2$, solvente $\text{DMSO-}d_6$	127
Figura 8.6. Estructura del ligante (9)	128
Figura 8.7. Espectro RMN ^{13}C , de $[\text{PdCl}_2(\textbf{9})]_2$, solvente $\text{DMSO-}d_6$	129
Figura 8.8. Estructura del complejo $[\text{PdCl}_2(\textbf{9})]_2$, realizada con gaussian 03.	130
Figura 8.9. Espectro IR del complejo $[\text{PdBr}_2(\textbf{9})]_2$, tomado en pastilla de KBr	131
Figura 8.10. Espectro IR a bajas frecuencias de $[\text{PdBr}_2(\textbf{9})]_2$, tomado en KBr.	132
Figura 8.11. Espectros FAB masas positivo del complejo $[\text{PdBr}_2(\textbf{9})]_2$	133
Figura 8.12. Interpretación del FAB masas positivo del complejo $[(\text{PdBr}_2)(\textbf{9})]_2$.	133
Figura 8.13. Espectros RMN ^1H , de $[\text{PdBr}_2(\textbf{9})]_2$, solvente $\text{DMSO-}d_6$	134
Figura 8.14. Espectro RMN ^{13}C , de $[\text{PdBr}_2(\textbf{9})]_2$, solvente $\text{DMSO-}d_6$	135
Figura 8.15. Estructura del complejo $[\text{PdBr}_2(\textbf{9})]_2$, realizada con gaussian 03	136
Figura 8.16. Espectro IR del complejo $[\text{PdI}_2(\textbf{9})]_2$	137
Figura 8.17. Espectros IR del complejo $[\text{PdI}_2(\textbf{9})]_2$, región de bajas frecuencias	138
Figura 8.18. Espectro FAB masas positivo del complejo $[\text{PdI}_2(\textbf{9})]_2$	139
Figura 8.19. Interpretación del FAB masas positivo del complejo $[\text{PdI}_2((\textbf{9}))]_2$	139
Figura 8.20. Espectros RMN ^1H , del complejo $[\text{PdI}_2(\textbf{9})]_2$, solvente $\text{DMSO-}d_6$	140
Figura 8.21. Espectro RMN ^{13}C , del complejo $[\text{PdI}_2(\textbf{9})]_2$, solvente $\text{DMSO-}d_6$	142
Figura 8.22. Estructura del complejo $[\text{PdI}_2(\textbf{9})]_2$, realizada con gaussian 03.	142
Figura 8.23. Espectro IR a bajas frecuencias del complejo $[\text{PdCl}_2(\textbf{14})]_2$	146
Figura 8.24. Espectrometría de masas FAB + del complejo $[\text{PdCl}_2(\textbf{14})]_2$	147
Figura 8.25. Interpretación del espectro FAB masas del complejo $[\text{PdCl}_2(\textbf{14})]_2$	148
Figura 8.26. Espectrometría de masas FAB + del complejo $[\text{PdCl}_2(\textbf{11})]_2$	149
Figura 8.27. Interpretación del espectro FAB masas del complejo $[\text{PdCl}_2(\textbf{11})]_2$	149
Figura 8.28. Espectrometría de masas FAB + del complejo $[\text{PdCl}_2(\textbf{13})]_2$	150
Figura 8.29. Espectrometría de masas FAB + del complejo $[\text{PdCl}_2(\textbf{29})]_2$	151

	Pág.
Figura 8.30. Estructura de los ligantes chlacona e indolinonas	152
Figura 8.31. Espectros RMN ^1H , del complejo $[\text{PdCl}_2(\mathbf{10})]_2$, solvente DMSO- d_6 , tomado a 80 °C.	153
Figura 8.32. Espectro RMN ^{13}C , del complejo $[\text{PdCl}_2(\mathbf{11})]$, solvente DMSO- d_6 , 80 °C	155
Figura 8.33. Estructura de los complejos de paladio con los ligantes (11) , (12) , (13) , (14) y (29)	156
Figura 8.34. Estructura del complejo $[\text{PdCl}_2(\mathbf{11})]_2$, realizada con gaussian 03.	156
Figura 8.35. Espectro IR del complejo <i>trans</i> - $[\text{PdCl}_2(\mathbf{7})]_2$, en pastilla de KBr	158
Figura 8.36. Espectro IR a bajas frecuencias del complejo <i>trans</i> - $[\text{PdCl}_2(\mathbf{7})]_2$, en pastilla de KBr	159
Figura 8.37. Espectrometría FAB masas del complejo <i>trans</i> - $[\text{PdCl}_2(\mathbf{7})]_2$.	160
Figura 8.38. Análisis del espectro FAB masas positivo de <i>trans</i> - $[\text{PdCl}_2(\mathbf{7})]_2$.	160
Figura 8.39. Espectro RMN ^1H del complejo <i>trans</i> - $[\text{PdCl}_2(\mathbf{7})]_2$, en DMSO- d_6	161
Figura 8.40. RMN ^{13}C del complejo <i>trans</i> - $[\text{PdCl}_2(\mathbf{7})]_2$, en DMSO- d_6	162
Figura 8.41. Estructura del complejo <i>trans</i> - $[\text{PdCl}_2(\mathbf{7})]_2$	163
Figura. 8.42. Espectro IR del complejo $[(\text{PdCl}_2)_2(\mathbf{8})]$, en KBr	164
Figura. 8.43. Espectro IR de $[(\text{PdCl}_2)_2(\mathbf{8})]$, a bajas frecuencias, en KBr.	165
Figura 8.44. Espectro ^1H RMN del complejo $[(\text{PdCl}_2)_2(\mathbf{8})]$, tomado en DMSO- d_6	166
Figura 8.45. Estructura de la base de Tröger (8)	166
Figura 8.46. Espectro ^{13}C RMN del complejo $[(\text{PdCl}_2)_2(\mathbf{8})]$, tomado en DMSO- d_6	167
Figura 8.47 Estructura de la red cristalina del complejo $[(\text{PdCl}_2)_2(\mathbf{8})]$	168
Figura 8.48. Estructura molecular del complejo $[(\text{PdCl}_2)_2(\mathbf{8})]$	169
Figura 8.50 Sistema de coordenadas para el fragmento $\text{PdCl}_3(\mathbf{8})$	171
Figura 8.51 Diagrama de orbitales moleculares simplificado para cada átomo de paladio En una geometría cuadrado planar	172
Figura 8.52. Espectro IR del complejo $\text{Pd}_4\text{Cl}_8(\mathbf{20})_2$, en pastilla de KBr	174
Figura 8.53. Espectro IR a bajas frecuencias del complejo $\text{Pd}_4\text{Cl}_8(\mathbf{20})_2$, en pastilla de KBr	175
Figura 8.54. Espectrometría FAB masas positivo del complejo $\text{Pd}_4\text{Cl}_8(\mathbf{20})_2$	176
Figura 8.55. Caracterización del FAB masas de complejo $\text{Pd}_4\text{Cl}_8(\mathbf{20})_2$	176
Figura 8.55.a. Caracterización del FAB masas de complejo $\text{Pd}_4\text{Cl}_8(\mathbf{20})_2$	177
Figura 8.56. RMN ^1H del complejo $\text{Pd}_4\text{Cl}_8(\mathbf{20})_2$, en DMSO- d_6 , 80 °C	178
Figura 8.56.a RMN ^1H del complejo $\text{Pd}_4\text{Cl}_8(\mathbf{20})_2$, en DMSO- d_6 , 80 °C	178

	Pág.
Figura 8.57. Estructura propuesta para el complejo $\text{Pd}_4\text{Cl}_8(\mathbf{20})_2$	179
Figura 9.1. Productos de la Hidroformilación de eugenol	184
Figura 9.2. Mecanismo de reacción propuesto para la hidroformilación de eugenol	190
Figura 9.3. Productos de la hidroformilación de <i>trans</i> -anetol y 4-alilanisol	206
Figura 10.1. Cromatograma de la reacción de Heck de 1,4-diclorobenceno y estireno utilizando el catalizador $[\text{PdCl}_2(\mathbf{9})]_2$	211
Figura 10.2. Productos de la reacción de acoplamiento C-C tipo Mizoroki-Heck, entre estireno y 4-bromobenceno utilizando el catalizador PdCl_2	214
Figura 10.3. Transferencia de oxígeno radical vs concertada	214
Figura 10.4. Formación de $\text{Pd}(0)$ activado	215
Figura 10.5. Cromatograma de la reacción de Heck de estireno y 2- y 4-bromotolueno utilizando el catalizador $[\text{PdCl}_2(\mathbf{9})]_2$	220
Figura 10.6. Cromatograma de la reacción entre estireno y 4-bromotolueno, catalizador $[\text{PdCl}_2(\mathbf{14})]_2$	223
Figura 10.7. Activación del complejo $[\text{PdCl}_2(\mathbf{9})]_2$	226
Figura 10.8. Activación de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, por alquenos	227
Figura 10.9. Activación de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, por aminas	227
Figura 10.10. Reacción Mizoroki-Heck con el catalizador $[\text{PdCl}_2(\mathbf{9})]_2$	228
Figura 10.11. Productos de la reacción de acoplamiento C-C tipo Mizoroki-Heck entre 2,3- DHF y 4-nitro-yodobenceno utilizando el catalizador $[\text{PdCl}_2(\mathbf{9})]_2$	230
Figura 10.12. Cromatograma de la reacción de Heck entre 4-nitro-yodobenceno y 2,3- DHF, utilizando el catalizador $[\text{PdCl}_2(\mathbf{9})]_2$	230
Figura 10.13. Reacción tipo Mizoroki-Heck entre 4-yodoanisol y 2,3-DHF	231
Figura 10.14. Reacción tipo Mizoroki-Heck entre 4-yodobenceno y 2,3-DHF	232
Figura 10.15. Cromatograma de la reacción de acoplamiento CC tipo Mizoroki-Heck, entre 2,3-DHF y yodobenceno, utilizando el complejo $[\text{PdCl}_2(\mathbf{9})]_2$	232
Figura 10.16. Mecanismo propuesto para la reacción Mizoroki-Heck de 2,3-DHF y derivados de yodobenceno con el complejo $[\text{PdCl}_2(\mathbf{9})]_2$	233
Figura 10.17. Cromatograma de la reacción entre 4-yodotolueno y estireno con el complejo $[\text{PdCl}_2(\mathbf{7})]_2$	235
Figura 10.18. Productos de la reacción de acoplamiento C-C Mizoroki-Heck	236
Figura 10.19. Productos de la reacción de acoplamiento C-C Sonogashira, entre fenilacetileno con yodo y bomobenceno con el complejo $[\text{PdCl}_2(\mathbf{7})]_2$	237

	Pág.
Figura 10.20. Cromatograma de los productos de la reacción acoplamiento C-C Sonogashira, entre fenilacetileno con iodo con el complejo $[\text{PdCl}_2(7)_2]_2$	238
Figura 10.21. Sistemas catalíticos con derivados pirazólicos de la diazocina, base de Tröger y pirimidina	239
Figura 10.22. Disociación y reducción del complejo $[(\text{PdCl}_2)_4(\text{PzTB})_2]$	246
Figura 10.23. Mecanismo para la reacción Mizoroki-heck con $[(\text{PdCl}_2)_4(8)_2]$.	248
Figura 10.24. Productos de la reacción Mizoroki-heck entre 1-vinil-2-pirrolidona y yodobenceno, con el complejo $[(\text{PdCl}_2)_4(8)_2]$	251
Figura 10.25. Productos de la reacción Mizoroki-heck entre 4-vinilpiridina y yodobenceno, con el complejo $[(\text{PdCl}_2)_4(8)_2]$	252
Figura 10.26. Productos de la reacción Mizoroki-heck entre 4-vinilpiridina y iodobenceno	252
Figura 10.27. Productos de la reacción de acoplamiento C-C Sonogashira, entre fenilacetileno con iodobenceno con el complejo $[(\text{PdCl}_2)_4(8)_2]$.	253

LISTA DE ESQUEMAS

	Pág
Esquema 6.1. Síntesis de derivados pirazólicos de iminas	20
Esquema 6.2. Síntesis de iminas y su acoplamiento a metales	21
Esquema 6.3. Reacción de condensación entre (7) y 2-piridincarboxaldehído	21
Esquema 6.4. Síntesis del compuesto (24)	37
Esquema 6.5. Síntesis del compuesto (25)	42
Esquema 6.6. Síntesis del compuesto (26)	46
Esquema 6.7. Síntesis del compuesto 3-NO ₂ fpzolimina (27)	51
Esquema 6.8. Síntesis del compuesto (28)	56
Esquema 7.1. Síntesis de <i>trans</i> - [RhCl(4- <i>tpy</i>)(PPh ₃) ₂]	63
Esquema 7.2. Síntesis de <i>trans</i> - [RhCl(2,6-dmpz)(PPh ₃) ₂]	68
Esquema 7.3. Síntesis de <i>cis</i> -[RhCl(4- <i>mpy</i>)(PPh ₃) ₂]	74
Esquema 7.4. Síntesis del complejo [RhCl(η ⁴ -1,5- COD)(10)]	80
Esquema 7.5. Síntesis del complejo [RhCl(η ⁴ -1,5-COD)(11)]	86
Esquema 7.6. Síntesis del complejo [RhCl(η ⁴ -1,5-COD)(12)]	92
Esquema 7.7. Síntesis del complejo [RhCl(η ⁴ -1,5-COD)(13)]	96
Esquema 7.8. Síntesis del complejo [RhCl(η ⁴ -1,5-COD)(14)]	101
Esquema 7.9. Síntesis del complejo [RhCl(η ⁴ -1,5-COD)(9)]	106
Esquema 7.10. Activación de agua y formación de la betahidroxicetona, a partir del complejo [RhCl(η ⁴ -1,5-COD)(9)]	114
Esquema 7.11. Síntesis del complejo [RhCl(η ⁴ -1,5-COD)(4- <i>tpy</i>)]	114
Esquema 8.1. Síntesis de [(PdCl ₂)(9)] ₂	123
Esquema 8.2. Síntesis de [(PdBr ₂)(9)] ₂	130
Esquema 8.3. Síntesis de [PdI ₂ (9)] ₂ .	136
Esquema 8.4. Síntesis de complejos de paladio con los ligantes chalconas e indolinonas.	143
Esquema 8.5. Síntesis del complejo <i>trans</i> -[PdCl ₂ (7)] ₂	157
Esquema 8.6. Síntesis entre la base de Tröger y Cloruro de paladio	163
Esquema 8.7. Síntesis entre la diaxocina y cloruro de paladio	173
Esquema 10.1. Reacción tipo Mizoroki-Heck entre bromobenceno y estireno	210

LISTA DE TABLAS

	Pág
Tabla 7.1. Algunas longitudes de enlace [Å] y ángulos de enlace de [RhCl(COD)(9)]	113
Tabla 7.2. Algunos datos cristalinos del complejo [RhCl(η ⁴ -1,5-COD)(4- <i>tbpy</i>)]	120
Tabla 7.3. Algunas longitudes de enlace [Å] y ángulos de enlace de [RhCl(COD)(4- <i>tbpy</i>)]	120
Tabla 8.1. Análisis elemental de los complejos del tipo [PdCl ₂ (N-het)] ₂	144
Tabla 8.2. Espectroscopia IR de los complejos del tipo [PdCl ₂ (N-het)] ₂ , en KBr.	145
Tabla 8.3. Espectroscopia IR de los complejos del tipo [PdCl ₂ (N-het)] ₂ , a bajas frecuencias, en pastilla de KBr.	146
Tabla 8.4. RMN ¹ H de complejos de Pd con los ligandos (11), (12), (13) y (29)	154
Tabla 8.5. Algunas distancias (Å) and ángulos de enlace (°) del Complejo [(PdCl ₂) ₄ (8) ₂]	169
Tabla 9.1. Selectividad en la hidroformilación de eugenol con el complejo [RhCl(η ⁴ -1,5-COD)(4- <i>tbpy</i>)]	183
Tabla 9.2. Selectividad en los productos oxo, en la hidroformilación de isoeugenol con los complejos del tipo [RhCl(η ⁴ -1,5-COD)(n- <i>ampy</i>)]	193
Tabla 9.3. Efecto de la presión parcial en la selectividad y actividad del [RhCl(COD)(4- <i>ampy</i>)], en la hidroformilación de eugenol	194
Tabla 9.4. Efecto de la presión total, en la hidroformilación de eugenol con el complejo [RhCl(COD)(4- <i>ampy</i>)]	195
Tabla 9.5. Efecto de la temperatura en la hidroformilación de eugenol con el complejo [RhCl(COD)(4- <i>ampy</i>)]	196
Tabla 9.6. Hidroformilación de alil y propenilbencenos con el complejo [RhCl(COD)(10)]	197
Tabla 9.7. Hidroformilación de 4-alilanol y <i>trans</i> -anetol con el complejo [RhCl(COD)(14)]	197
Tabla 9.8. Hidroformilación de eugenol catalizada por los complejos del tipo [RhCl(PPh ₃) ₂ (N-het)]	198
Tabla 9.9. Hidroformilación de eugenol con el complejo [RhCl(PPh ₃) ₂ (4- <i>mpy</i>)]	199
Tabla 9.10. Efecto de la temperatura en la hidroformilación de eugenol con el complejo [RhCl(PPh ₃) ₂ (4- <i>mpy</i>)]	201
Tabla 9.11. Efecto de la presión parcial en la hidroformilación de eugenol con el complejo [RhCl(PPh ₃) ₂ (4- <i>mpy</i>)]	201
Tabla 9.12. Efecto de la concentración del catalizador en la hidroformilación de eugenol	202

	Pág.
Tabla 9.13. Efecto del solvente en la hidroformilación de eugenol con el complejo RhCl(PPh ₃) ₂ (4-mpy)	202
Tabla 9.14. Efecto de la adición de PPh ₃ y 4-mpy libre en la hidroformilación de eugenol	204
Tabla 9.15. Hidroformilación de isoeugenol con el complejo [RhCl(PPh ₃) ₂ (4-mpy)]	204
Tabla 9.16. Hidroformilación de 4-alilanol y <i>trans</i> -anetol con el complejo	207
Tabla 10.1. Selectividad en las reacciones tipo Heck con complejos del tipo [PdX ₂ (9)] ₂ .	211
Tabla 10.2. Reciclaje del catalizador en la reacción tipo Heck entre bromobenceno y estireno, con el complejo [PdCl ₂ (9)]	217
Tabla 10.3. Efecto de la base en la reacción tipo Heck entre bromobenceno y estireno, con el complejo [PdCl ₂ (9)] ₂	218
Tabla 10.4. Selectividad en las reacciones tipo Heck de 2 y 4-bromotolueno, con el complejo [PdCl ₂ (9)] ₂	221
Tabla 10.5. Selectividad en las reacciones tipo Heck de yodobencenos, con el complejo [PdCl ₂ (9)] ₂ .	222
Tabla 10.6. Selectividad en las reacciones tipo Heck de 4-bromotolueno, con los complejos del tipo [PdCl ₂ (N-het)] ₂ .	224
Tabla 10.7. Selectividad en las reacciones tipo Heck de yodobenceno, con el complejo [PdCl ₂ (14)] ₂ .	225
Tabla 10.8. Reacciones tipo Mizoroki-Heck con el complejo del [PdCl ₂ (7)] ₂	235
Tabla 10.9. Reacciones tipo Mizoroki-Heck entre yodobenceno y estireno con los complejo [Pd ₄ Cl ₈ (N-het) ₂]	239
Tabla 10.10. Reacción Mizoroki-Heck de estireno con derivados del yodobenceno catalizada con el complejo [(PdCl ₂) ₄ (8) ₂]	242
Tabla 10.11. Efecto de la temperatura en la reacción de Mizoroki-heck, entre Yodobenceno y estireno con el complejo [(PdCl ₂) ₄ (8) ₂]	243
Tabla 10.12. Determinación de las constantes de velocidad en la reacción de acoplamiento C-C Mizoroki-heck, entre iodobenceno y estireno con el complejo [(PdCl ₂) ₄ (8) ₂]	244
Tabla 10.13. Reacción Mizoroki-Heck de 2,3-DHF con derivados del yodobenceno catalizada con el complejo [(PdCl ₂) ₄ (8) ₂]	250

LISTA DE GRAFICAS

	Pág
Grafica 10.1. Cinética de la reacción de acoplamiento C-C de bromobenceno y estireno con el complejo <i>trans</i> -[PdCl ₂ (9)] ₂ .	215
Grafica 10.2. Test de la gota de mercurio, en la reacción de acoplamiento C-C de bromobenceno y estireno con el complejo <i>tran</i> -[PdCl ₂ (9)] ₂ .	216
Grafica 10.3. Efecto de la temperatura en la reacción de acoplamiento Mizoroki-Heck entre bromobenceno y estireno con el complejo <i>trans</i> -[PdCl ₂ (9)] ₂ .	219
Grafica 10.4. Experimento de la gota de mercurio.	240
Grafica 10.5. Comportamiento cinético para la reacción de acoplamiento C-C Mizoroki-Heck de yodobenceno y estireno con el complejo [Pd ₄ Cl ₆ (PzTB) ₂].	245
Grafica 10.6. Ln[(A-X)/(B-X)] Vs tiempo	246

LISTA DE ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

2-ampy	2-aminopiridina	3-ampy	3-aminopiridina
4-ampy	4-aminopiridina	2,6-dmpz	2,6-dimetilpirazina
PPh ₃	trifenilfosfina	4-mpy	4-metilpiridina
4-tbpy	4- <i>ter</i> butilpiridina	fpzol	fenilpirazol
<i>N</i> -het	<i>N</i> -heterociclo	DMSO	dimetilsulfóxido
DHF	dihidrofurano	THF	tetrahidrofurano
IR	infrarrojo	COD	ciclooctadieno
d	doblete	s	singulete
dd	doble doblete	s.a	singulete ancho
COSY	Correlated espectroscopy	Ar	grupo aril sustituido
h	hora	min	minutos
mL	mililitros	g	gramos
m/z	relación masa carga	ppm	partes por millón
RMN	resonancia magnética nuclear	CDCl ₃	cloroformo deuterado
DEPT	Distortionless enhancemnent by polarization transfer		

RESUMEN

En este trabajo se reporta, la síntesis del nuevo complejo de paladio(II), $[(\text{PdCl}_2)_4(\text{PzTB})_2]$, donde PzTB es un derivado pirazólico de la base de Tröger. Una completa elucidación estructural del complejo se realizó por diferentes técnicas espectroscópicas y por cristalografía de rayos-X, donde el complejo presentó una estructura supramolecular metalomacrocíclica, con una geometría cuadrado-planar en cada átomo de paladio. Éste complejo presentó además una alta actividad catalítica y selectividad hacia la formación de trans-estilbenos a partir de la reacción de acoplamiento C-C Mizoroki-Heck de estireno con derivados del yodobenceno. Estudios catalíticos muestran un marcado efecto del sustituyente sobre la reactividad de los yoduros de arilo.

Estudios dirigidos hacia la utilidad sintética de derivados del 5-aminopirazol, planeando sintetizar pirazoliliminas como posibles ligantes para coordinar a diferentes metales de transición, a partir de la reacción de 5-aminopirazoles con 2-piridincarboxaldehído, mostraron inesperadamente la formación de sistemas dipirazolodiazocinicos e hidropirazolopirimidinicos, dependiendo de la presencia o ausencia de ácido en el medio de reacción. Los estudios por difracción de rayos-X confirmaron sin ambigüedad las estructuras de los productos obtenidos.

En la síntesis de complejos de paladio con derivados de amino-piridinchalconas y amino-piridinindolinonas, los complejos formaron dímeros del tipo *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{N-het})]_2$, donde cada átomo de paladio presentó una geometría cuadrado-planar, confirmada a través de sus espectros de IR por la presencia de tres modos vibracionales de los enlaces Pd-Cl; una banda es asignada a la vibración del enlace Pd-Cl terminal, y las dos restantes, a los modos vibracionales de los enlaces Pd-Cl puente. Por lo tanto la simetría de los complejos es C_{2h} . Los estudios espectroscópicos indican que los ligantes amino-piridinchalconas y piridinindolinonas se coordinaron al metal a través de los nitrógenos piridínicos y no por los aminicos.

Se realizó la síntesis de complejos del tipo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\text{N-het})]$, donde los N-het son derivados de piridinchalconas y piridinindolinonas, en donde todos los complejos, fueron consistentes con la coordinación al átomo de nitrógeno piridínico y no al nitrógeno aminico. Este

resultado se sustenta en el hecho de que la piridina se comporta como un excelente donador σ y por ser un anillo π deficiente de electrones, se comporta como un buen aceptor π fortaleciendo el enlace metal piridina. Algunos de los complejos mostraron desplazamientos a campo bajo de las señales del anillo piridínico, con respecto al ligante libre, en los espectros de RMN ^1H y ^{13}C , siendo consistente con la pérdida de densidad electrónica por la donación de carga al metal central. Los estudios de las reacciones de hidroformilación de alil y propenilbencenos, mostraron que los complejos de rodio con los ligandos chalconas e indolinonas fueron muy activos. Adicionalmente, bajo determinadas condiciones de reacción presentaron reacciones competitivas entre la hidroformilación y la isomerización.

Finalmente, en las reacciones de acoplamiento C-C Mizoroki-Heck con los complejos de paladio aquí sintetizados, se determinó que los complejos son muy activos y regioselectivos hacia la conversión de cloruros, bromuros y yoduros de arilo. Además, al realizar el test de la gota de mercurio se determinó que todas las reacciones son homogéneas puesto que no hubo disminución de la actividad de los catalizadores, aún en aquellos cuya preparación se realizó *in situ*.

ABSTRACT

The synthesis of a novel palladium (II) complex $[(\text{PdCl}_2)_2(\text{PzTB})]_2$, where PzTB is a pyrazole Tröger's base analogue ligand is reported in this research work. A complete structural elucidation of the complex was achieved by spectroscopic and X-ray crystallographic techniques, exhibiting a metallomacrocyclic supramolecular structure and a planar square geometry on each palladium atom. This complex exhibited also a high catalytic activity and selectivity toward the formation of *trans*-stilbenes from a Mizoroki-Heck C-C coupling reaction of styrene with iodobenzene derivatives. Catalytic studies showed a marked effect of the substituents over the reactivity of the aryl iodides.

Studies directed toward the synthetic utility of 5-aminopyrazole derivatives, by planning to synthesize pyrazolylimine derivatives as possible bidentate ligands to be complexed with different transition metal, from the reaction of 5-aminopyrazole derivatives with 2-pyridinecarboxaldehyde, unexpectedly afforded to the formation of the dipyrazolodiazozine and hydropyrazolopyrimidine systems, depending on the presence or absence of catalytic acid in the reaction media. The X-ray diffraction studies confirmed without ambiguity the structure of both obtained products.

From the synthesis of complexes of palladium with amino-pyridinechalcone and amino-pyridineindolinone derivatives, the complexes formed dimers of the type *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{N-het})]_2$, where each palladium atom showed a square-planar geometry, confirmed from their IR spectra by the presence of three vibrational modes of the Pd-Cl bonds; a band assigned to the vibrational stretching of the terminal Pd-Cl bond and the remaining two bands, assigned to the vibrational stretching to the bridged Pd-Cl bonds. For instance, the symmetry of the complexes is C_{2h} . The spectroscopic studies indicated that the amino-pyridinechalcone and amino-pyridineindolinone ligands coordinated to the metal through the pyridinic nitrogen atoms but not through the aminic ones.

The synthesis of the complexes type $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-COD})(\text{N-het})]$ was carried out, where the *N-het* were pyridinechalcone and pyridineindolinone derivatives. The structure of all complexes was consistent

with the coordination to the pyridinic nitrogen atom but not to the aminic one. This result is supported by the fact that the pyridine behaves as an excellent σ donor, and for being a π deficient ring, behaves as a good π acceptor, strengthening the metal-pyridine bond. Some of the obtained complexes showed their pyridinic ^1H NMR and ^{13}C NMR signals shifted to lower field than their corresponding free ligand, which is consistent with the loss of electronic density due to the electron-donating effect of the pyridinic ring toward the central metal. The study of the hydroformylation reactions of allyl- and propenylbenzenes, showed that the Rh(I) complexes bearing chalcones and indolinones as ligand were too much active. Additionally, under certain reaction conditions complexes showed competitive reactions between hydroformylation and isomerization processes.

Finally, according to the coupling C-C Mizoroki-Heck reactions catalyzed by the palladium complexes here synthesized, it was found that the complexes were very active and regioselectives toward the conversion of aryl- chlorides, bromides and iodides. Moreover, when the mercury drop test was carried out it was observed that all reactions were homogeneous because the activities of the catalysts does not decreased, even when they were prepared *in situ*.

1. INTRODUCCIÓN

En este trabajo de investigación se presentan los resultados de las síntesis compuestos orgánicos tales como amino-pirazoles, derivados pirazólicos de la base de Tröger, derivados pirazólicos de la diazocina y la pirimidina, derivados piridínicos de las amino-chalconas y amino-indolinonas. Estos compuestos fueron escogidos, debido a que los derivados de la piridina, proporcionan una coordinación blanda al metal por ser heterocíclicos *N*-dadores de seis miembros, lo cual genera que se comporten como ligantes π -deficientes, es por esto que las piridinas actúan como excelentes aceptores π , mientras que los heterocíclicos derivados del pirazol son *N*-dadores de cinco miembros, los cuales se comportan como aceptores π , más pobres, por ser *N*-heterocíclicos π excedentes.

Los compuestos orgánicos sintetizados se coordinaron a rodio y paladio, generando nuevos complejos, que fueron caracterizados por diferentes técnicas tales como análisis elemental, IR a bajas frecuencias, RMN, FAB masas y difracción de rayos X.

Los complejos de rodio se evaluaron en reacciones en fase homogénea de hidroformilación de alil y propenilbenceno, en donde se evaluó el efecto de la temperatura, presión parcial y total de los gases (H_2/CO) y el efecto de la concentración del catalizador, en la actividad y selectividad hacia las reacciones de hidroformilación.

Los complejos de paladio se utilizaron en reacciones de acoplamiento C-C tipo Mozoroki-Heck, de haluros de arilo, derivados del iodo, bromo y clorobenceno, con alquenos tales como estireno, 4-vinilpiridina, 1-vinil-2-pirrolidona y 2,3-dihidrofurano, en donde

inicialmente se realizó el test de la gota de mercurio, para determinar la homogeneidad de la reacción, posteriormente se realizó el estudio del efecto de la base, temperatura y concentración del catalizador, en las reacciones de Mizoroki-Heck. Además se realizó un estudio cinético para determinar el valor de la constante de velocidad de la formación del *trans*-estilbeno y la constante de formación del isómero 1,1-difenileteno. Finalmente se realizaron reacciones de preliminares de acoplamiento C-C tipo Sonogashira, sin la adición de CuI.

El documento de tesis está organizado de la siguiente manera:

Inicialmente se presenta una portada una contraportada con el nombre del trabajo de investigación, el autor, el director y co-directores del trabajo y la institución, posteriormente se presenta la tabla de contenido, la lista de figuras, lista de esquemas, lista de tablas, lista de graficas, lista de abreviaturas y acrónimos, el resumen.

Éste trabajo cosnta de 11 capitulos, en donde al final de cada capitulo se presenta su bibliografía y sus conclusiones, los capítulos son: introducción, estado general del tema, planteamiento del problema, objetivos, parte experimental, síntesis de nuevos compuestos orgánicos, síntesis y caracterización de complejos de rodio, síntesis y caracterización de complejos de paladio, hidroformilación en fase homogénea de alil y propenil bencenos, reacciones de acoplamiento C-C Mizoroki-Heck y finalmente las perspectivas, los anexos y los artículos publicados.

2. Estado General del Tema. Marco Teórico

2.1 Hidroformilación.

La hidroformilación catalizada por metales de transición es una poderosa y eficiente reacción catalítica homogénea, en la que se aumenta en un átomo de carbono un determinado compuesto olefinico, con la simultánea introducción de un versátil grupo aldehído, con una eficiencia atómica del 100 %, [1]. A nivel industrial, la hidroformilación tiene muchas aplicaciones, aldehídos lineales, alcoholes entre otros, con más de seis millones de toneladas por año [2]. La hidroformilación de derivados de estireno, es un método directo para la formación de derivados de ácidos aril propiónicos, una importante clase de agentes anti-inflamatorios no esteroideos, tales como ibuprofeno, naproxeno, ketoprofeno [3].

Los aldehídos derivados de los alilbencenos muestran actividades biológicas y fitosanitarias, siendo también útiles en las industrias de sabores, perfumes y farmacéutica [4]. A pesar de esto, la hidroformilación de estas olefinas ha sido muy poco estudiada [5]

El eugenol es un alilbenceno, que es el componente principal de varios aceites esenciales, como el del clavo de olor. Se emplea en la perfumería y como antiséptico en odontología y sus aldehídos tienen interés en la industria de las fragancias y perfumes. Además el eugenol e isoeugenol son utilizados como saborizantes para productos como bebidas, dulces y productos refrigerados, además son ampliamente usados en cosmética, odontología y medicina tradicional [6].

Por lo tanto, la hidroformilación de alilbencenos, representa un poderoso instrumento sintético para la síntesis de un gran número de compuestos farmacológicamente importantes, mientras muchos trabajos han sido presentados en la hidroformilación de vinil-aromáticos, con sistemas catalíticos basados en rodio y platino, pocos trabajos han sido realizados con alilbencenos, esto es sorprendente, puesto que, la hidroformilación de propenilbencenos, puede generar la formación de una especie ópticamente activa, como el 2-fenilbutanal, el cual puede ser oxidado fácilmente al ácido 2-fenilbutanoico, un precursor directo del antiinflamatorio no esteroideal, indobufeno (ver figura 2.1) [7].

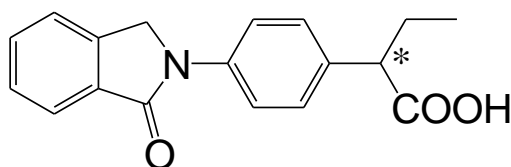


Figura 2.1. Estructura del indobufeno

En las últimas décadas, complejos de rodio con ligantes nitrogenados, están siendo utilizados en reacciones de hidroformilación, por ejemplo complejos del tipo $[\text{RhCl}(\text{CH}_3\text{CONPy}_2)(\text{COD})]$, donde $\text{CH}_3\text{CONPy}_2$ es *N*-acetil-*N,N*-dipirido-2-il (ver figura 2), han sido utilizados en reacciones de hidroformilación en fase homogénea de 1-octeno, encontrándose que se presentan reacciones competitivas de hidroformilación e isomerización, lo cual da surgimiento a los isómeros de nonanal [8].

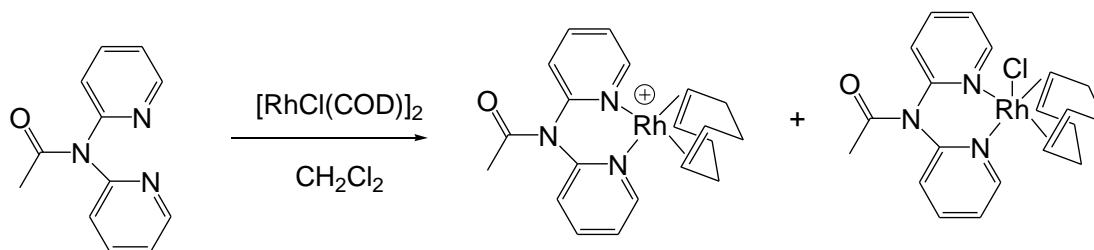


Figura 2.2. Estructura del complejo dicarbonil(piridilcarboxilato)rodio(I)

Complejos de rodio del tipo *cis*- $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{N-het})_2]\text{PF}_6$, donde *N*-het son derivados de la piridina tales como piridina, 2-,3- y 4-picolina, 2,6- y 3,5-dimetilpiridina, han sido sintetizados y caracterizados, además los estudios en diferentes reacciones catalíticas tales como hidroformilación, hidrogenación, metoxycarbonilación, muestran que los complejos presentan una alta actividad y una alta selectividad. Los estudios cinéticos en la reacción de alcoxycarbonilación muestran que la especie activa, contiene ligantes amina en su esfera de coordinación, como por ejemplo el hidruro $[\text{RhH}(\text{amina})_2]^+$ [9].

En las reacciones de hidroformilación las fosfinas son los ligantes más versátiles, debido a sus efectos estéricos y electrónicos, los cuales favorecen las reacciones de adición oxidativa y aceleran las reacciones de eliminación reductiva, [10], pero las fosfinas tienen el

inconveniente de que se oxidan fácilmente, dejando inactivo al sistema catalítico, son costosas, y además son muy tóxicas [11].

En contraste a sus análogos de fósforo, los ligandos basados en nitrógeno son usualmente ligantes donores de densidad electrónica menos fuertes, sin embargo, poseen la gran ventaja de ser muy estables al ataque del oxígeno cuando se trabaja a altas temperaturas. Por lo tanto, en los últimos años se ha intensificado la síntesis de complejos de rodio y paladio con ligantes heterociclos, para ser utilizados en diferentes reacciones catalíticas como la hidroaminometilación [12], reacciones tipo Tandem [13], hidroformilación [14], entre otras.

2.2. Reacción de acoplamiento C-C Mizoroki-Heck.

La arilación y vinilación de alquenos con aril o vinil haluros fue descubierta independientemente por Heck [15] y Mizoroki [16], ahora es conocida universalmente como la reacción de Heck. La reacción de Mizoroki-Heck, trata de la formación de nuevos enlaces C-C (ver figura 2.3).

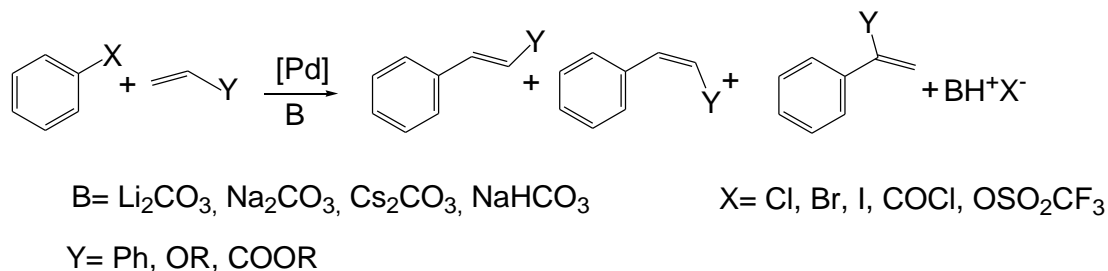


Figura 2.3. Productos de la reacción Mizoroki-Heck

El paladio cataliza reacciones de acoplamiento de haluros orgánicos con olefinas permitiendo la síntesis en un único paso de olefinas aromáticas, las cuales son de considerable importancia en la química orgánica fina, especialmente en la preparación de monómeros, farmacéuticos, absorbentes UV y precursores de compuestos activos [17]. Ácidos α -aril propiónicos tales como Ibuprofeno, Naproxeno, Ketoprofeno, Fenoprofeno y Indoprofeno entre otros, han emergido como importantes agentes antiinflamatorios no esteroideos [18], a pesar que hay varias rutas sintéticas para llegar a estos compuestos [19], hay una ruta

catalítica que involucran dos pasos en su síntesis [20] (el primer paso es una reacción de Heck, seguida de una carbonilación, figura 2.4.), lo cual presenta reacciones ambientalmente limpias.

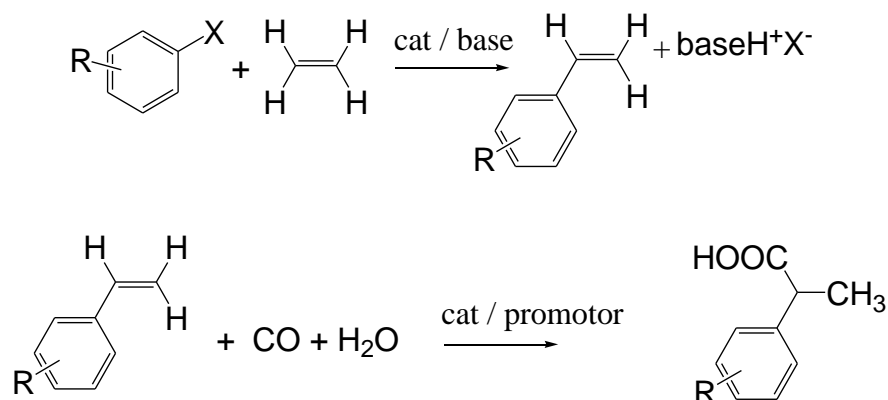


Figura 2.4. Síntesis de ácidos α -aril propiónicos.

La reacción de Heck es generalmente catalizada en solución por especies de paladio generadas por complejos de Pd(0), tales como $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ y $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ o sales de Pd(II), tales como $[\text{PdCl}_2]$, $[\text{Pd}_2(\text{OAc})_3]$. Además es fundamental la adición de bases débiles orgánicas o inorgánicas (tales como aminas terciarias, carbonatos de metales alcalinos, fosfatos y acetatos alcalinos), para neutralizar el ácido HX, formado durante la sustitución del halógeno del Ar-X por la olefina. [21].

Una de las desventajas de los anteriores sistemas catalíticos es la precipitación de paladio, el cual limita el tiempo de vida de la especie activa, debido a la formación de un sedimento metálico inactivo. Ésta desventaja fue solucionada con la adición de fosfinas labiles y hemilabiles, las cuales previenen la clusterización del metal, aumentando así la estabilidad del sistema, pero al adicionar un pequeño exceso del ligando fosfina se inhibe la reacción [22].



Figura 2.5. Formación de cluster de paladio

A pesar que los ligantes fosfina se enlacen de forma excelente a paladio, generalmente, en compuestos de paladio con fosfinas, las altas temperaturas requeridas en las reacciones de acoplamiento C-C tipo Mizoroki-Heck, conducen a una rápida formación de paladio negro. Ésta degradación del catalizador se da por la lenta pero permanente formación de óxidos de fosfinas cuando se trabaja a altas temperaturas [23]. Lo anteriormente mencionado es una de las desventajas de utilizar complejos de paladio con ligantes fosfinados, además las fosfinas poseen una alta toxicidad, lo cual aumenta los inconvenientes de estos sistemas.

A pesar que los compuestos nitrogenados no poseen las excelentes características electrónicas que tienen las fosfinas, en cuanto a su capacidad para donar densidad electrónica y así favorecer las reacciones de adición oxidativa de los metales de transición, para formar el intermediario arilo-metal-haluro (en las reacciones de Heck), o el intermediario metal-dihidruro (en las reacciones de hidrogenación o de hidroformilación), los compuestos nitrogenados se coordinan muy bien a paladio y puesto que no poseen orbitales $d\pi$ vacíos, sus enlaces se basan en una pura donación σ del nitrógeno, cuando el ligante nitrogenado es un compuesto amino, por lo tanto el enlace metal-nitrógeno posee un alto carácter iónico, así los compuestos estos compuestos nitrogenados son buenos donores de densidad electrónica y malos aceptores de electrones, pero, los compuestos *N*-heterocíclicos, se comportan como donores σ y aceptores π , lo que favorece grandemente la adición oxidativa favoreciendo la conversión de los haluros de arilo o de la molécula de hidrógeno [24]. Además una ventaja de los compuestos nitrogenados es que son muy estables a altas temperaturas. Esto ha generado que complejos nitrogenados basados en imidazoles o piridinas, sean observados con mucho interés para los químicos orgánicos debido a su baja toxicidad y alta estabilidad, comparada a los ligandos basados en fosfinas.

Hayashi [25], realizó la síntesis y caracterización del complejo 2-fenilimidazol- PdCl_2 , para utilizarlo en la reacción de acoplamiento C-C tipo Mizoroki-Heck, entre 4-bromotolueno y *tert*-butil acrilato en DMF a 120 °C (ver esquema 5). El catalizador presentó una alta actividad catalítica llegando a un 96 % de conversión en 24 horas de reacción y además no se observó la presencia de paladio negro en el transcurso de la reacción.

Bibliografía

1. G. Erre, S. Enthaler, K. Junge, S. Gladiali, M. Beller, *J. Mol. Cat. A: Chemical* 280, (2008), 148–155
2. P.W.N.M. van Leeuwen, C. Claver, *Rhodium Catalyzed Hydroformylation*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, 2000
3. (a) M. Beller, K. Kumar, in: M. Beller, C. Bolm (Eds.), *Transition Metals for Organic Synthesis*, vol. I, Wiley–VCH Verlag, Weinheim, 2004, pp. 29–55; (b) C. Botteghi, S. Paganelli, A. Schionato, M. Marchetti, *Chirality* (1991), 355–369.
4. P. Pino, G. Consiglio, C. Botteghi, C. Salomón, *Adv. Chem. Ser.* 132 (1974) 295
5. (a). K.A.D. Swift, *Top. Catal.* 27 (2004) 143; C. Botteghi, S. Paganelli, A. Schionato, M. Marchetti, *Chirality* 3 (1999) 355-359; (b) K. Bauer, D. Garbe, H. Surburg, *Common Fragrance and Flavors Materials: Preparation and Uses*, Wiley-VCH, Germany, 2001.
6. C. Choi, K. Park, J. Lee, Y. Jeon, K. Liu, S. Oh, D. Kim, S. Yea, *Eur. J. Pharm.* 576 (2007), 151, W.E. Erman, *Chemistry of the Monoterpenes. An Encyclopedic Handbook*, Marcel Dekker, New York, 1985, K.A. Da Silva, I.V. Kozhevnikov, E.V. Gusevskaya, *J. Mol. Catal. A. Chemical*, 192 (2003) 129.
7. (a) L. Kollhar, E. Farkas, J. Batiu, *J. Mol. Cat. A: Chemical* 115, (1997), 283-288, (b) C. Botteghi, S. Paganelli, A. Schionato, M. Marchetti, *Chirality* 3, (1991), 355; (c). B.M. Trost, I. Fleming (Eds.), *Comprehensive Organic Synthesis*, Pergamon Press Ltd., 1991, Vol. 2, pp. 754-763.
8. B. Bantu, K. Wurst, M. Buchmeiser, *J. Organomet. Chem.* 692, (2007), 5272.
9. (a) A. J. Pardey, F. Hung-Low, G. C. Uzcátegui, M. C. Ortega, C. Longo, *React. Kinet. Catal. Lett.* 88, (2006), 203-208; C. Fernández, E. Lujano, U. Macias, J. Marcano, P. J. Baricelli, C. Longo, S. A. Moya, M. G. Solórzano, M. C. Ortega, A. J. Pardey, *Catal. Lett.* 95, (2004), 143.
10. (a). S. K. Sharma, P. A. Parikh, R. V. Jasra *J. Mol. Cat. A: Chemical*, 316, (2010), 153-162; (b). A. B. Rivas, J. J. Pérez-Torrente, A. J. Pardey, A. M. Masdeu-Bultó, M. Diéguez, L. A. Oro, *J. Mol. Cat. A: Chemical* 300, (2009), 121–131; (c) P. Suomalainen, H. K. Reinius, H. Riihimäki, R. H. Laitinen, S. Jääskeläinen, M. Haukka, J. T. Pursiainen, T. A. Pakkanen, A.O.I. Krause, *J. Mol. Cat. A: Chemical* 169, (2001), 67–78.
11. (a) W. A. Herrmann, C. Brossmer, K. Öfele, C. P. Reisinger, T. Priermeier, M. Beller, H. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34, (1995), 1844–1848; (b) M. Larhed, A. Hallberg, *J.*

- Org. Chem.*, 61, (1996), 9582–9584; (c) M. R. Buchmeiser, K. Wurst, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, (1999), 11101-11107. (d) G. Erre, S. Enthaler, K. Jungle, *J. Mol. Cat: A. Chemical*, 280 (2008) 148, (e) M. Dièguez O. Pàmies, C. Claver, *Tetrahedron: assymmetry*, 15, (2004), 2113. (f) S. Gladiali, J. Bayón, C. Claver, *Tetrahedron: assymmetry*, 6, (1995), 1453.
12. E. Nagy, B. Heil, S. Torös, *J. Organomet. Chem.* 586, (1999), 101.
13. A. Schmidt, P. Eilbracht, *J. Org. Chem.* 70, (2005), 5528
14. E. Slivinskii, N. V. Kolesnichenko, *Russ. Chem. Bull, Inter. Ed.* 53, (2004) 2449-2454.
15. R.F. Heck, *Acc. Chem. Res.* 12, (1979), 146–151.
- 16 T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 44, (1971), 581.
- 17 (a) G. de Vries Johannes, *Can. J. Chem.* 79, (2001), 1086; (b) S. B. Atla, A. A. Kelkar, V. G. Puranik, W. Bensch, R. V. Chaudhari *J. Organomet. Chem.* 694, (2009), 683.
- 18 .T.Y. Shen, *Angew Chem., Int. Ed. Engl.* 11, (1972), 460.
19. (a) PJ Harrington, E. Lodewijk, *Org. Process Res. Develop.* 1 (1997) 72; (b) J. Rieu, A. Boucherle, H. Cousse, G. Mouzin, *Tetrahedron*, 42, (1986), 4095.
20. (a) C. Ramminger, D. Zim, V. R. Lando, V. Fassina, A. L. Monteiro *J. Braz. Chem.Soc.* 11, (2000), 105; (b) A. Zapf, M. Beller, *Top. Catal.* 19, (2002), 101; (c) G. Kiss, *Chem. Rev.* 101, (2001), 3435.
21. A. Biffis, M. Zecca, M. Basato, *J. Mol. Cat. A: Chemical* 173, (2001), 249.
- 22.H.A. Dieck, R.F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* 96, (1974), 1133.
- 23 G. P. F. van Strijdonck, M. D. K. Boele, P. C. J. Kamer, J. G. de Vries, P. W. N. M van Leeuwen, *Eur. J. Inorg. Chem.* (1999), 1073
- 24 (a) R. A. Gossage; H. A. Jenkins; P. N. Yadav *Tetrahedron Lett.* 45, (2004), 7689; (b) C. R. Eisnor; R. A. Gossage; P. N. Yadav *Tetrahedron*, 62, (2006), 3395; (c) S. Haneda; C. Eda, K. M. Hayashi, *Adv. Synth. Catal.* 349, (2007), 833; (d), K. R. Reddy; G. Ueba *Tetrahedron Lett.* 46 (2005), 661; (e) X. Cui; Y. Zhou; N. Wang; L. Liu; Q. X. Guo, *Tetrahedron Lett.* 48, (2007), 163.
25. K. Kawamura, S. Haneda, Z. Gan, K. Eda, M. Hayashi *Organometallics*, 27, (2008), 3748.

3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Las reacciones catalíticas en fase homogénea como la reacción de hidroformilación y la reacción de acoplamiento C-C Mizoroki-Heck, requieren de catalizadores muy activos y muy selectivos ya que generalmente se presentan subproductos no deseados, los cuales aumentan los costos o pueden generar desechos tóxicos que deben ser posteriormente tratados.

Uno de los inconvenientes que presentan las reacciones de hidroformilación y de acoplamiento C-C tipo Mizoroki-Heck, es que requieren de catalizadores estables a altas temperaturas, debido a que los complejos fosfinados, sufren disociación de sus ligantes, lo que genera en las reacciones Mizoroki-Heck, cluster de Paladio, que disminuyen la actividad del catalizador, además las fosfinas a altas temperaturas forman el óxido, lo que también genera que se pierda la actividad del sistema catalítico.

Por lo tanto, como una alternativa en las reacciones de hidroformilación y de acoplamiento C-C Mizoroki- Heck, se ha planteado la utilización de ligantes *N*-heterociclos, debido a que los compuestos nitrogenados son muy estables a altas temperaturas, son buenos donores σ , lo que favorece las reacciones de adición oxidativa y la coordinación de la olefina, además, algunos compuestos nitrogenados tienen la posibilidad de recibir densidad electrónica por parte del metal, a través de transferencias de carga metal a ligando, desde los orbitales $d\pi$ del metal a los orbitales π^* del anillo *N*-heterociclíco, lo que favorece la migración del carbonilo, en las reacciones de hidroformilación y en las reacciones de Heck, se incrementa la velocidad de la inserción de la olefina en el enlace paladio -arilo.

En este contexto, se emplearon compuestos *N*-heterocíclicos, derivados de la piridina, y la pirazina, (compuestos comerciales), para ser acoplados a rodio, y posteriormente utilizar los complejos formados en las reacciones de hidroformilación de alil y propenilbencenos, los compuestos son 4-*ter*butilpiridina (**1**); 2,6-dimetilpirazina (**2**), 4-metilpiridina (**3**), 4-aminopiridina (**4**), 3-aminopiridina (**5**), 2-aminopiridina (**6**), (ver figura 3.1).

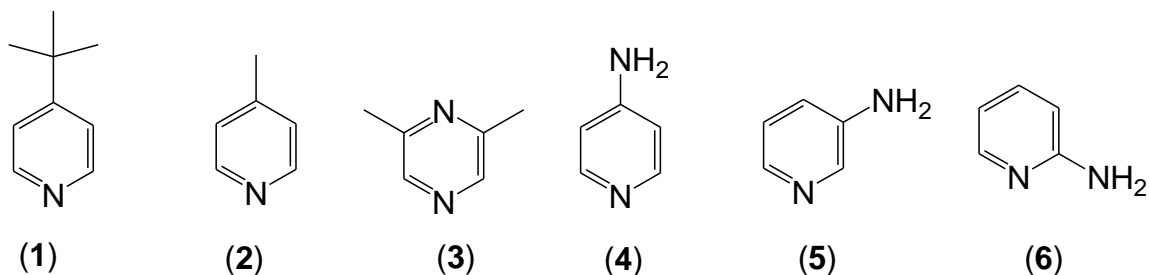


Figura 3.1. Estructura de los derivados de la piridina y pirazina, estudiados en el presente trabajo

Los complejos del tipo $\text{RhCl}(\text{COD})(\text{n-ampy})$, aunque han sido reportados, no se han realizado estudios del efecto de la posición del grupo amino en la piridina, en las reacciones de hidroformilación de alil y propenilbencenos.

El compuesto, 5-amino-3-*ter*butil-1-fenilpirazol, (7), se utilizará como ligante para ser acoplado a paladio, que presenta dos tipos de nitrógenos, con los cuales el metal puede coordinarse, el nitrógeno pirazólico, que es un buen donador σ , pero un débil aceptor π , y el nitrógeno del grupo amino, que es un buen donador σ , pero no tiene la posibilidad de aceptar electrones π , por parte del metal. Por lo tanto, se espera que el metal, se coordine, al nitrógeno pirazólico, ya que se presentaría un enlace sinérgico entre el paladio y el pirazol. Puesto, que el pirazol, presenta altos impedimentos estéricos, se espera que se forme un complejo de paladio cuadrado planar con los ligantes pirazólicos en una configuración *trans*.

Uno de los desafíos es la síntesis del compuesto de paladio con el derivado pirazólico de la base de Tröger (8), (ver figura 3.2), debido a que esta base presenta altos impedimentos estéricos, además es una molécula muy rígida, lo cual no permitiría que se coordine al metal, en forma didentada. Por lo tanto, estos altos impedimentos estéricos en la base de Tröger, deben contribuir a mejorar la selectividad de los complejos en las reacciones y acoplamiento C-C Mizoroki-Heck.

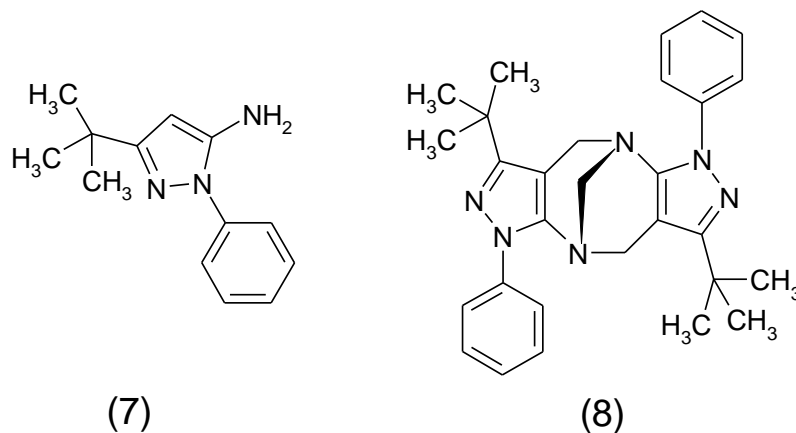


Figura 3.2. Estructura de 5-amino-3-terbutil-1-fenilpirazol (7) y del derivado pirazólico de la base de Tröger (8)

Otros compuestos, derivados de la piridina, son las piridilchalconas e indolinonas (ver figura 3.3), que se coordinarán a rodio y paladio, para su posterior utilización en las reacciones hidroformilación y de acoplamiento C-C Mizoroki-Heck. Todas las chalconas e indolinonas, presentan dos tipos de nitrógenos, con los cuales se pueden coordinar los metales, el del grupo amino y el del grupo piridil, pero, los nitrógenos de la piridina son buenos donores σ y buenos aceptores π , haciéndolos más apropiados para la coordinación a los metales.

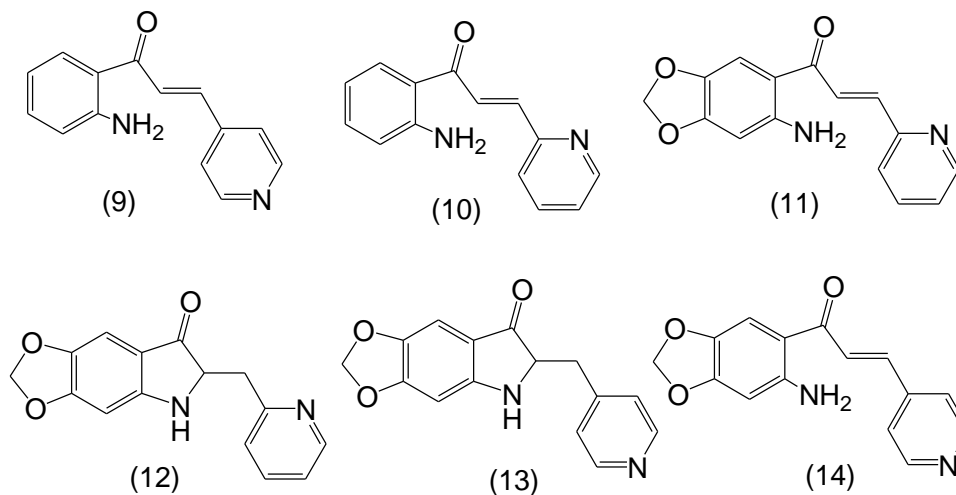


Figura 3.3. Derivados de las chalconas e indolinonas

El compuesto (12), puede coordinarse a los metales, en forma didentada, uniéndose por el nitrógeno del grupo amino y de la piridina, formando un quelato, compuesto que sería de gran importancia en las reacciones catalíticas por los efectos electrónicos y estéricos que le inferiría a los metales.

Con las cuatro chalconas y con las dos indolinonas, se estudiará el efecto de la posición del nitrógeno de la piridina, los efectos estéricos y electrónicos en cada uno de los compuestos, en la actividad y selectividad en las reacciones de hidroformilación y en las reacciones de acoplamiento C-C Mizoroki-Heck,

Puesto que, los productos de las reacciones de hidroformilación de alil y propenilbencenos, son tan importantes para la industria de los perfumes, farmacéutica y de los alimentos (como saborizantes), se realizará el estudio de las reacciones de hidroformilación con complejos de rodio, teniendo como ligantes los *N*-heterociclos, sintetizados (chalconas y indolinonas) y los obtenidos comercialmente (piridinas), los sustratos de las reacciones de hidroformilación son eugenol (15), isoeugenol (16), 4-alilanisol (17) y *trans*-anetol (18) (ver figura 3.4)

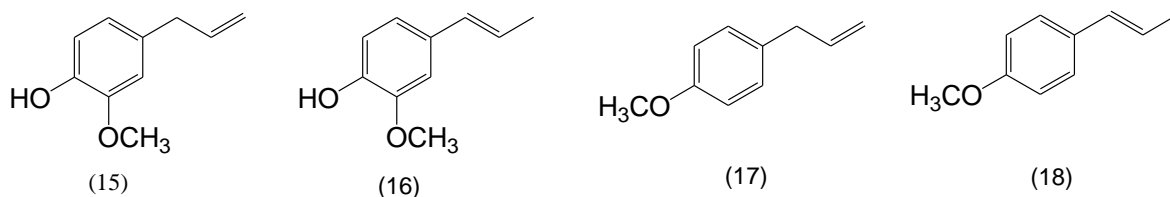


Figura 3.4. Alil y propenilbencenos

Las reacciones de acoplamiento C-C, tipo Heck, son de las más versátiles y a partir de las cuales se pueden sintetizar una gran cantidad de compuestos orgánicos, los cuales serían casi imposibles de realizar por reacciones orgánicas tradicionales, por lo tanto, se estudiarán las reacciones de acoplamiento C-C de haluros de arilo con alquenos, utilizando como precursores catalíticos los complejos de paladio con los ligantes chalconas, indolinonas, aminopirazol y el derivado pirazólico de la base de Tröger, sintetizados y caracterizados en este trabajo de investigación.

Desde hace varias décadas, se han buscado catalizadores de paladio, activos y estables, en donde los sustratos utilizados son generalmente bromuros de arilo y preferentemente yoduros de arilo, ya que los sistemas catalíticos, para las reacciones Mizoroki-heck, son menos activos hacia los cloruros de arilo, mucho más interesantes a nivel industrial, más fácilmente disponibles y más baratos que sus análogos de bromuro y yoduro. Por lo tanto, se utilizarán los complejos sintetizados en este trabajo de investigación, los cuales poseen ligantes voluminosos y ricos en electrones, los cuales se espera, sean activos hacia los siguientes sustratos.

Los sustratos haluros de arilo utilizados son yodobenceno, 4-nitroyodobenceno, 4-yodoanisol, clorobenceno, 1,4-diclorobenceno, bromobenceno, 2-bromotolueno, 4-bromotolueno, los alquenos utilizados son estireno, 4-vinilpiridina, 2,3-dihidrofurano, 1-vinil-2-pirrolidona.

4. OBJETIVOS

4.1. Objetivo General

Sintetizar y caracterizar complejos de rodio(I) y paladio(II) con ligantes derivados *N*-heterocíclicos y realizar estudios en reacciones de hidroformilación de alil y propenilbencenos y en reacciones de acoplamiento C-C de alquenos y haluros de arilo.

4.2. Objetivos Específicos

* Sintetizar el compuesto 5-amino-3-*ter*butil-1-fenilpirazol y el derivado pirazólico de la base de Tröger.

* Sintetizar las chalconas (*E*)-1-(2-aminofenil)-3-(piridin-4-il)prop-2-en-1-ona, (**9**), (*E*)-1-(2-aminofenil)-3-(piridin-2-il)prop-2-en-1-ona, (**10**), (*E*)-1-(6-aminobenzo[d][1,3]dioxol-5-il)-3-(piridin-2-il)prop-2-en-1-ona, (**11**), (*E*)-1-(6-aminobenzo[d][1,3]dioxol-5-il)-3-(piridin-4-il)prop-2-en-1-ona, (**14**).

* Sintetizar las indolinonas 6-(piridin-4-ilmetil)-5,6-dihidro-7*H*-[1,3]dioxolo[4,5-*f*]indol-7-ona (**12**), 6-(piridin-4-ilmetil)-5,6-dihidro-7*H*-[1,3]dioxolo[4,5-*f*]indol-7-ona (**13**).

* Sintetizar y caracterizar complejos del tipo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(N\text{-het})]$, donde COD= 1,5-ciclooctadieno y *N*-het= (**9**), (**10**), (**11**), (**12**), (**13**), (**14**), (**7**) y el derivado pirazólico de la base de Tröger.

* Sintetizar los complejos del tipo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-COD})(N\text{-het})]$, donde *N*-het= 2-aminopiridina, 3-aminopiridina y 4-aminopiridina.

* Sintetizar y caracterizar complejos del tipo $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(N\text{-het})]$, donde *N*-het= 2,6-dimetilpirazina, 4-*ter*butilpiridina, 4-metilpiridina, 5-amino-3-*ter*butil-1-fenilpirazol y el derivado pirazólico de la base de Tröger.

*Sintetizar y caracterizar complejos de paladio utilizando como ligantes 5-amino-3-*ter*butil-1-fenilpirazol, el derivado pirazólico de la base de Tröger, (9), (10), (11), (12), (13) y (14).

* Sintetizar los compuestos del tipo PdX_2 (9), donde X= yodo, bromo y cloro, y evaluar su actividad y selectividad en las reacciones de acoplamiento C-C Mizoroki-Heck, entre iodobenceno y estireno.

*Evaluar el potencial catalítico mediante ensayos de hidroformilación de eugenol, isoeugenol, 4-alilanisol y *trans*-anetol, utilizando los complejos de rodio obtenidos en este trabajo de investigación.

*Evaluar el potencial catalítico de los complejos de paladio en reacciones de acoplamiento C-C Mizoroki- Heck, utilizando yodobenceno, 4-nitroyodobenceno, 4-yodoanisol, clorobenceno, 1,4-diclorobenceno, bromobenceno, 2-bromotolueno, 4-bromotolueno, como haluros de arilo y estireno, 4-vinilpiridina, 2,3-dihidrofurano, 1-vinil-2-pirrolidona, como alquenos.

Estudiar el efecto de la base en la reacción de acoplamiento C-C Mizoroki-Heck, utilizando las bases trietilamina, carbonato de sodio, carbonato de litio, carbonato de potasio y acetato de sodio.

Realizar reacciones de Mizoroki-Heck, a altas temperaturas, para determinar su estabilidad en condiciones drásticas de reacción.

Determinar las constantes de velocidad de la reacción de acoplamiento C-C Mizoroki-Heck, para la producción de *trans*-estilbeno y 1,1-difeniletano

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1. Solventes y reactivos

Todos los solventes y reactivos, se consiguieron de las compañías Aldrich Chemical Co, Sigma y Fluka y los reactivos se usaron como se recibieron, Los reactivos son tricloruro de rodio, cloruro de paladio, 4-*ter*butilpiridina, 4-metilpiridina, 2-, 3- y 4-aminopiridina, 2,6-dimetilpirazina, 2-piridincarboxaldehído, 4-piridincarboxaldehído, 2-aminoacetofenona, 2-amino-4,5-metilendioxi-acetofenona, fenilhidrazina, yodobenceno, clorobenceno, 1,4-diclorobenceno, 4-yodo-bromobenceno, 4-yodoanisol, 4-nitroyodobenceno, 4-bromotolueno, 2-bromotolueno, bromobenceno, estireno, 2,3-dihidrofurano, eugenol, isoeugenol, 4-alilanol, *trans*-anetol, 1-vinil-2-pirrolidona, 4-vinilpiridina, trietilamina (Et₃N), *N,N*-dimetilformamida (DMF), 4,4'-dimetil-3-oxopentanonitrilo, trifenilfosfina, ácido acético, 1,5-ciclooctadieno, diclorometano, acetonitrilo entre otros.

5.2 Materiales y equipos:

Los puntos de fusión se determinaron en un equipo Büchi, los espectros IR se realizaron en un equipo Perkin Elmer FT spectrophotometer series 2000 en pastilla de KBr y en un NICOLET 6700 FT-IR 4000-225cm⁻¹. Los espectros de RMN se realizaron en un Varian-Inova 500 MHz spectrometer y en un Bruker Avance 400 spectrophotometer, usando CDCl₃ y DMSO-*d*₆ como solventes y tetrametilsilano como estándar interno. El análisis elemental se realizó en un Agilent elemental analyzer y en un equipo CHN Analyzer Flash EA 1112 Series. La difracción de rayos X se realizó en un Bruker Smart Apex CCD diffractometer. Placas de Silica gel aluminum (Merck 60 F254), se usaron para TLC análisis. Las reacciones de hidroformilación se realizaron en un reactor tipo Parr de 125 mL. Las reacciones de acoplamiento C-C se realizaron en un balón de tres bocas, de 50 mL, con un condensador, inmerso en un baño de aceite, la agitación se realizó con una barra magnética. El análisis de los contenidos de las mezclas de reacción, se realizaron en un Agilent 6890A Chromatograph, con una columna capilar AT5 (5% fenilmetilsiloxano) 30 m x 0.25 mm x 0.1 μm y el GC-MS fueron realizados en un Jeol-GC y en un espectrómetro de masas GCMS-QP2010. Otras columnas cromatograficas utilizadas son HP-5 y DBWax.

El porcentaje de conversión de los reactivos y productos, se realizó con relación a las áreas obtenidas en los cromatogramas, por ejemplo la conversión de eugenol esta dada por:

$$\% \text{ Conversión eugenol} = \left(1 - \frac{A_{\text{eugenol}}}{A_{\text{Total}}}\right) \times 100$$

La selectividad hacia un determinado producto oxo, en la reacción de hidroformilación esta dada por:

$$\% \text{ Selectividad aldehído } \alpha = \frac{A_{\text{aldehído } \alpha}}{A_{\text{Total}} - A_{\text{eugenol}} - A_{\text{isoeugenol}}} \times 100$$

Donde:

A_{eugenol} : Área de integración obtenida mediante el cromatograma correspondiente a eugenol.

A_{Producto} : Área de integración obtenida mediante el cromatograma correspondiente al producto, el isómero (isoeugenol) y los aldehídos ramificado y lineal.

A_{Total} : Correspondiente a la suma de las áreas tanto de sustrato (eugenol) como la de la totalidad de los productos (isoeugenol y los aldehídos α , β y γ).

Todos los ligantes han sido sintetizados por el grupo de Compuestos Heterocíclicos de la Universidad del Valle, ellos son: 5-amino-3-*tert*-butil-1-fenilpirazol (**7**) y la base de Tröger 5,12-di-(*tert*-butil)-3,10-dienil-1,3,4,8,10,11-hexaazatetraciclo[6.6.1.0^{2,6}.0^{9,13}] pentadeca-2(6),4,9(13),11-tetraeno. (**8**). Las chalconas e indolinonas son: (*E*)-1-(2-aminofenil)-3-(piridin-4-il)prop-2-en-1-ona, (**9**); (*E*)-1-(2-aminofenil)-3-(piridin-2-il)prop-2-en-1-ona, (**10**); (*E*)-1-(6-aminobenzo[d][1,3]dioxol-5-il)-3-(piridin-2-il)prop-2-en-1-ona, (**11**); 6-(piridin-4-ilmetil)-5,6-dihidro-7*H*-[1,3]dioxolo[4,5-*f*]indol-7-ona (**12**); 6-(piridin-4-ilmetil)-5,6-dihidro-7*H*-[1,3]dioxolo[4,5-*f*]indol-7-ona (**13**); (*E*)-1-(6-aminobenzo[d][1,3]dioxol-5-il)-3-(piridin-4-il)prop-2-en-1-ona, (**14**). Los ligantes N-heterocíclicos tipo chalconas e indolinonas no se consiguen comercialmente, por lo tanto se sintetizaron siguiendo los métodos reportados en la literatura [1, 2, 3].

El compuesto (**9**), se logro cristalizar en una difusión de pentano en diclorometano, así se determinó que la estructura del compuesto es planar, mostrando además un enlace de hidrógeno intramolecular N-H·····O=C [2], (ver figura 5.1, para otros espectros ver anexo 1).

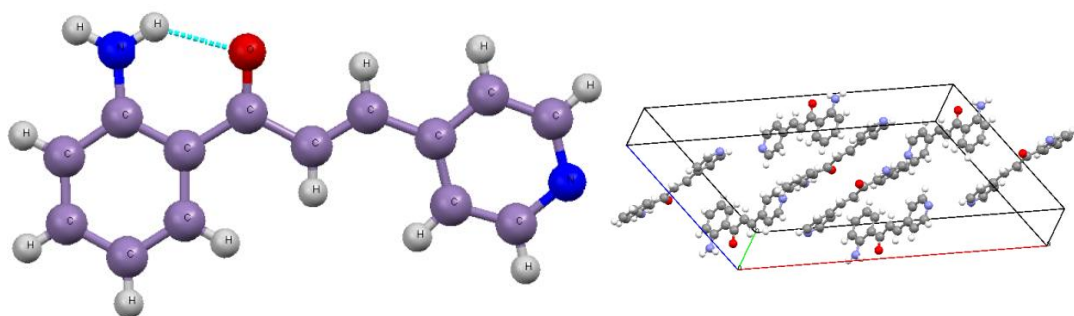


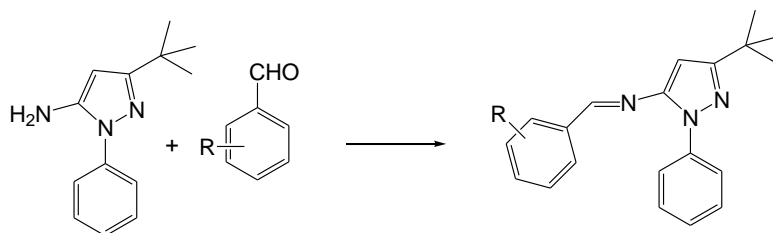
Figura 5.1. Estructura del compuesto (**9**)

Bibliografía

- [1] (a) J. Quiroga, J. Portilla, J., R. Abonia, B. Insuasty, M.; Nogueras, J.; Cobo, *Tetrahedron Lett.*, 49, (2008), 6254–6256; (b) R. Abonia, E. Rengifo, J. Quiroga, J.; B. Insuasty, J. Cobo, M. Nogueras, *Tetrahedron*, 60, (2004), 8839–8843; (c) R Abonia, E. Rengifo, J. Quiroga, B. Insuasty, A. Sánchez, J. Cobo, J. Low, M. Noguera, *Tetrahedron Letters* 43 (2002) 5617–5620
- [2]. F. Cuenú, R. Abonía, J. Cobo, C. Glidewell, *Acta Cryst. C*66, (2010) 589-592.
- [3]. P. A. Cuervo, *Síntesis y transformaciones Químicas de 2-amino-4,5-metilendioxicalconas*. Tesis Doctoral, Universidad del Valle, 2008

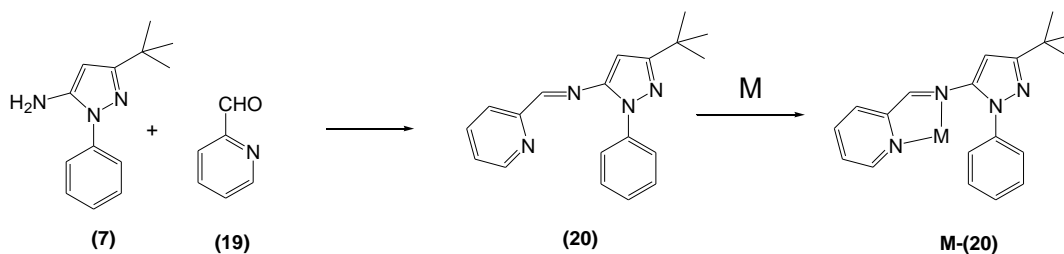
6. SÍNTESIS DE NUEVOS COMPUESTOS ORGÁNICOS

Recientemente el grupo de Compuestos Heterocíclicos de la Universidad del Valle ha preparado una serie de iminas, no solo por sus propiedades biológicas mostradas [1], además, muchas de ellas son utilizadas como convenientes precursores en síntesis orgánica, para la síntesis de aminas secundarias [2], y derivados de hidropiridinas, a través de reacciones tipo Povarov [3]. Además, el grupo de Compuestos Heterocíclicos de la Universidad del Valle, ha preparado una serie de iminas a partir de 5-aminopirazol y aldehídos arílicos, como precursores de nuevas derivados de oxazinas y benzodiazepinas, como se muestra en el esquema 6.1 [4].



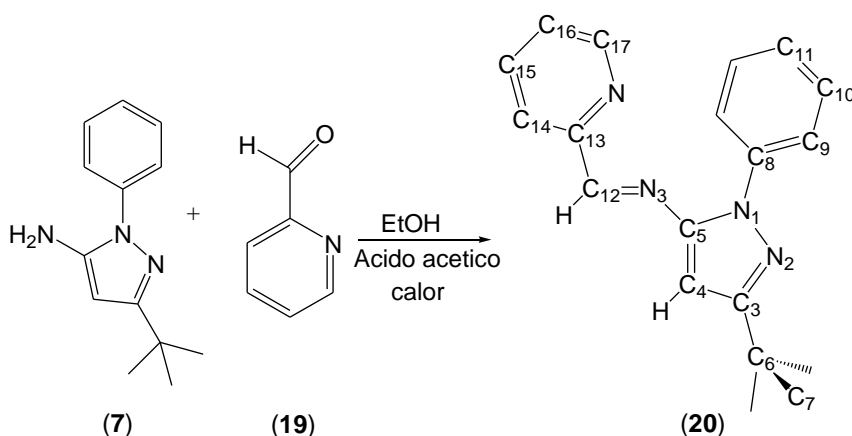
Esquema 6.1. Síntesis de derivados pirazólicos de iminas

Continuando con los estudios en la síntesis y utilidad sintética de derivados del 3-*tert*-butil-1-fenil-1*H*-pirazol-5-amino (**7**) [5], en este trabajo se propuso, la síntesis del nuevo compuesto (*E*)-3-*tert*-butil-1-fenil-*N*-(piridin-2-ilmetil)-1*H*-pirazol-5-amino (**20**) como posible ligando didentado, para ser acoplado a PdCl₂, ver esquema 6.2, debido a que es conocido que las bases de Schiff se coordinan fuertemente a los metales de transición, de un modo didentado o monodentado, además le inducen al centro metálico, altos efectos estéricos y electrónicos, por la conjugación de los electrones *p* en el esqueleto cíclico del anillo resultante al formarse el complejo.



Esquema 6.2. Propuesta de la síntesis de iminas y su acoplamiento a metales

6.1. Síntesis entre fpzol (7) y 2-piridincarboxaldehído



Esquema 6.3. Reacción de condensación entre (7) y 2-piridincarboxaldehído

Se pesan 1.1443 g de (7), se adiciona 0.4 mL de 2-piridincarboxaldehído (19), 0.4 mL de ácido acético y 6 mL de etanol, la solución se deja en agitación a una temperatura entre 50-60 °C, hasta la completa reacción del compuesto (7) (24 horas). La solución inicialmente amarilla, después de dos horas de reacción pasó a un color café claro y posteriormente a un café oscuro, con la formación de un aceite, se seca al vacío y luego se adiciona una mezcla de metanol y hexano, inmediatamente precipitó un sólido amarillo, se filtró y se secó al vacío, el sólido pesó 1.528 g. Análisis elemental calculado, el %C 74.97; %H 6.62; % N 18.41, experimental, el %C 75.68; %H 5.96; % N 18.48, calculado para la formula molecular $C_{19}H_{20}N_4$. El punto de fusión fue de 292.4-293.7 °C. El análisis elemental calculado para la formula $C_{19}H_{20}N_4$, presenta una inconsistencia en el porcentaje de hidrógeno, con un error del 9.96%. Mientras que los porcentajes de error para el carbono es de aproximadamente el 1% y del nitrógeno del 0.4%.

6.1.1 IR del compuesto (20)

El espectro IR del compuesto se presenta en la figura 6.1, en el espectro no se observan las típicas bandas asignadas a las frecuencias vibracionales de tensión asimétrica (3418 cm^{-1}) y simétrica (3146 cm^{-1}), pertenecientes al grupo NH_2 del pirazol, ni se observa la banda intensa (1713 cm^{-1}) del grupo carbonilo, por parte del aldehído, mostrando que efectivamente se produjo la condensación.

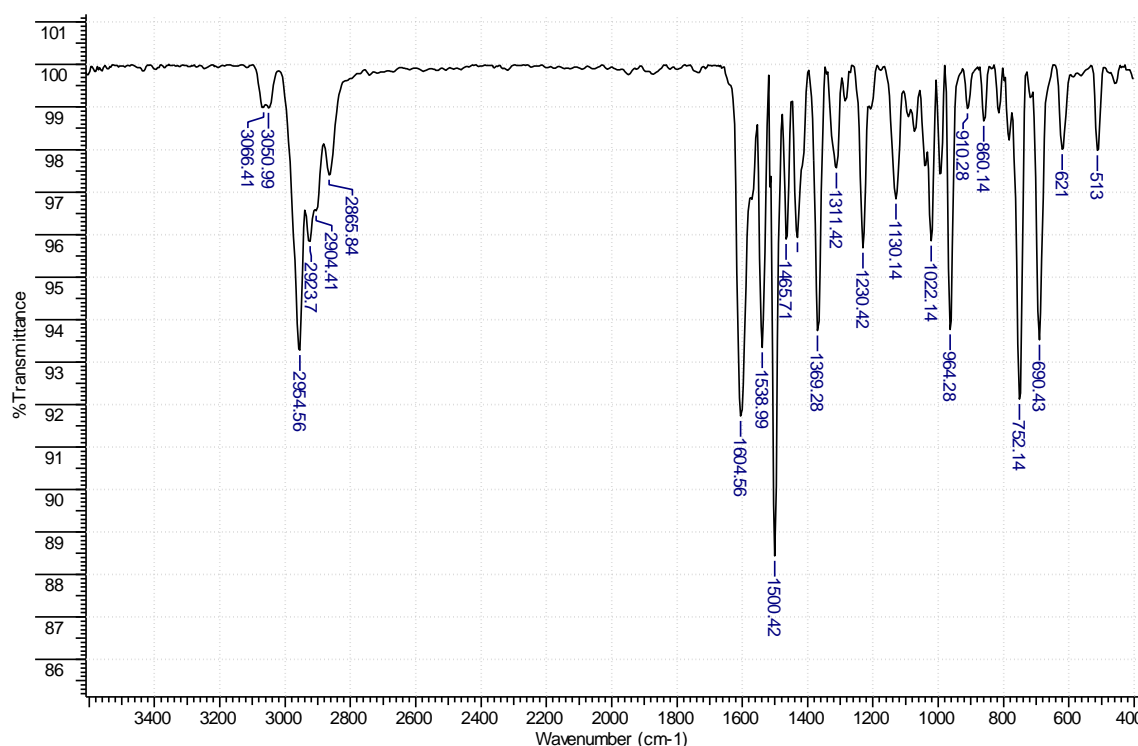


Figura 6.1. IR del compuesto (20)

El espectro IR del compuesto presenta las frecuencias vibracionales típicas de los enlaces C-H, de anillos aromáticos a 3066 y 3055 cm^{-1} , Las vibraciones asimétricas y simétricas de los C-H, pertenecientes al grupo *ter*butilo, se presentan con una intensidad media a 2954 y 2865 cm^{-1} , respectivamente. El espectro del compuesto además muestra unas intensas bandas a 1604 , 1538 y 1500 cm^{-1} , las cuales son debidas a las vibraciones de los enlaces $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{C}$.

6.1.2 Espectrometría de masas del compuesto (20)

La figura 6.2, muestra el espectro de masas, por impacto electrónico del compuesto formado, en donde el ión molecular corresponde al pico base, que tiene una masa de 604 m/z (100%).

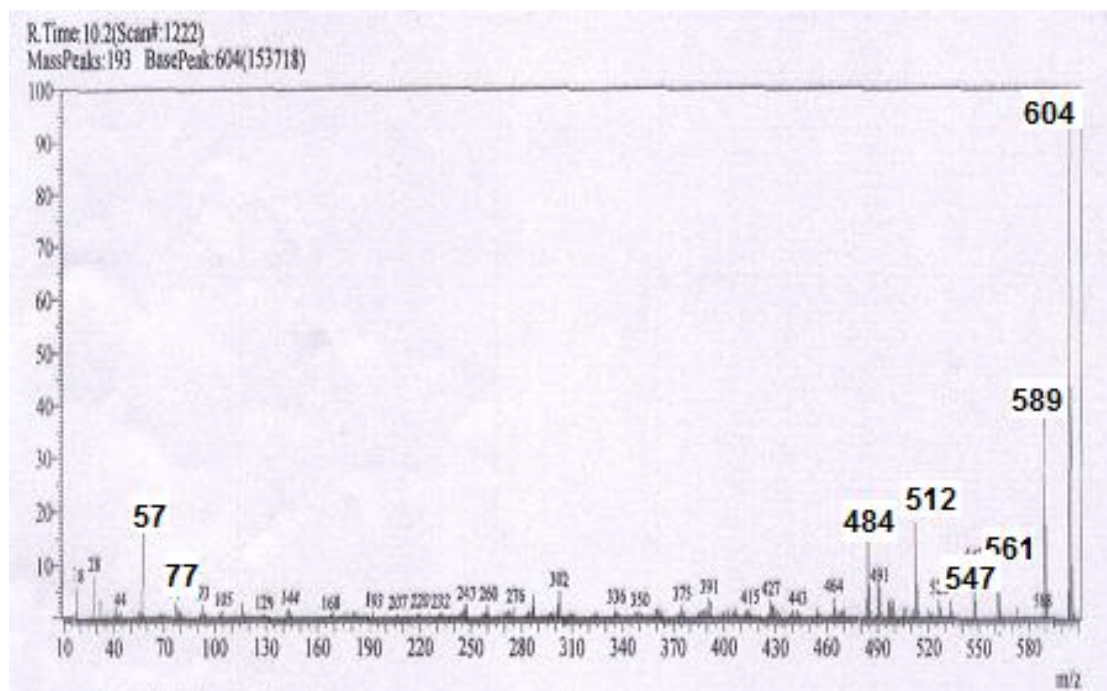


Figura 6.2. Espectrometría de masas del compuesto (20)

El ión molecular tiene una masa de casi el doble de la esperada (308 m/z), lo anterior indica que posiblemente la imina se ha dimerizado, y además hay pérdida de dos protones por cada imina a formar. En el espectro de masas del compuesto se observa un ión con m/z de 57 (16.0 %), el cual es asignado al *ter*butilo, además se observa el ión que corresponde a la pérdida del *ter*butilo M-57, con m/z 547 (9.68 %). Se observa además el fenilo m/z 77 (3.08 %) y el piridil m/z 78 (2.24 %) y sus respectivos contrapartes m/z 527 (2.08 %) y m/z 526 (3.66 %), respectivamente. El ión con m/z de 589 (38.50 %), que corresponde a la pérdida del metilo (M-15).

6.1.3.1 RMN ^1H del compuesto (20)

¹H NMR spectrum of compound 10b in CDCl₃. The spectrum shows several multiplets in the aromatic region (6.6-8.1 ppm) and a large singlet at 7.244 ppm. Integration values are provided below the peaks.

Chemical Shift (ppm)	Integration
8.663	0.02
8.661	
8.659	
8.655	
8.653	
8.652	
8.105	
8.103	
8.101	
8.089	
8.087	
8.085	0.96
7.828	0.90
7.826	
7.813	0.94
7.811	
7.808	0.96
7.765	
7.762	
7.431	
7.416	
7.415	
7.399	
7.332	
7.259	
7.253	
7.244	10.00

En el espectro de RMN ^1H del compuesto (**20**), se observan las siguientes señales (con relación al esquema 6.3): a 0.99 ppm, (s, 9H), asignada a los protones del grupo *ter*butilo; a 8.66 ppm, (d, $J = 3.2$ Hz, 1H), asignado al protón H-17; a 8.09 ppm, (d, $J = 8.10$ Hz, 1H), asignado al protón H-14; a 7.81 ppm, (d, $J = 7.81$ Hz, 2H), asignado al protón H-9, a 7.76 ppm, (m, 1H), asignado al protón H-15; a 7.41 ppm, (t, 2H) asignado al protón H-10; a 7.35 ppm, (m, 1H), asignado al protón H-16; a 7.25 ppm, (m, 1H), asignado al protón H-11.

6.1.3.2. RMN ^{13}C del compuesto (20)

La figura 6.4, muestra el espectro RMN ^{13}C , del compuesto (20), en donde se observan 15 señales, cuales se asignan de la siguiente manera: a 30.19 ppm CH_3 , del grupo *ter*butilo, C-7; a 33.45 ppm (Cq) asignada a C-6; a 105.0 ppm (Cq) asignada a C-4; a 122.1 ppm C-9, a 123.7 ppm C-14; a 125.3 ppm C-16; a 126.1 ppm C-11; a 128.6 ppm C-10; 136.3 ppm C-15; 139.4 ppm (Cq) asignada a C-8; 148.9 C-3; 149.2 C-17; 156.9 ppm (Cq) asignada a C-5; 157.6 ppm (Cq) asignada a C-13 y 170.6 ppm (Cq) asignada a C-12.

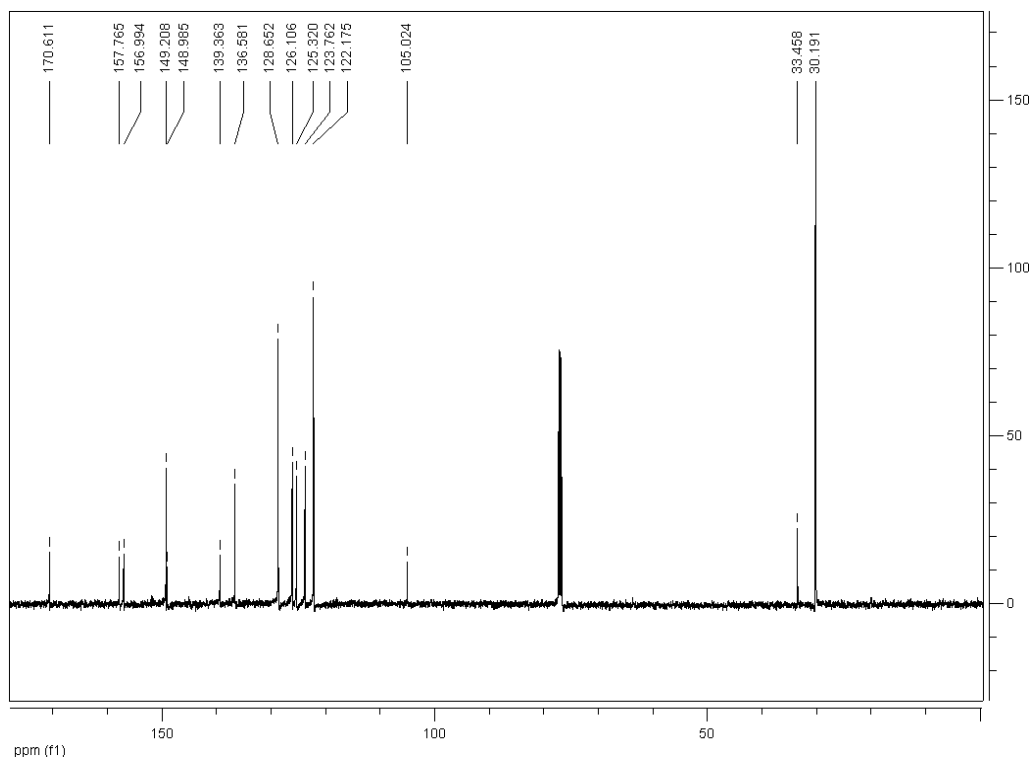


Figura 6.4. RMN ^{13}C del compuesto (20), solvente CDCl_3 .

6.1.3.3. DEPT del compuesto (20)

El DEPT del compuesto (20), se presenta en la figura 6.5, el cual muestra 8 señales, lo cual confirma lo mostrado en los espectros de RMN ^1H y ^{13}C , en donde no se presenta el protón del anillo pirazólico, ni el protón proveniente del carbono C-12, así solo son observadas, las

tres señales del grupo fenilo, las cuatro señales de la piridina y la señal del *ter*butilo. Esto confirma la formación de un dimero.

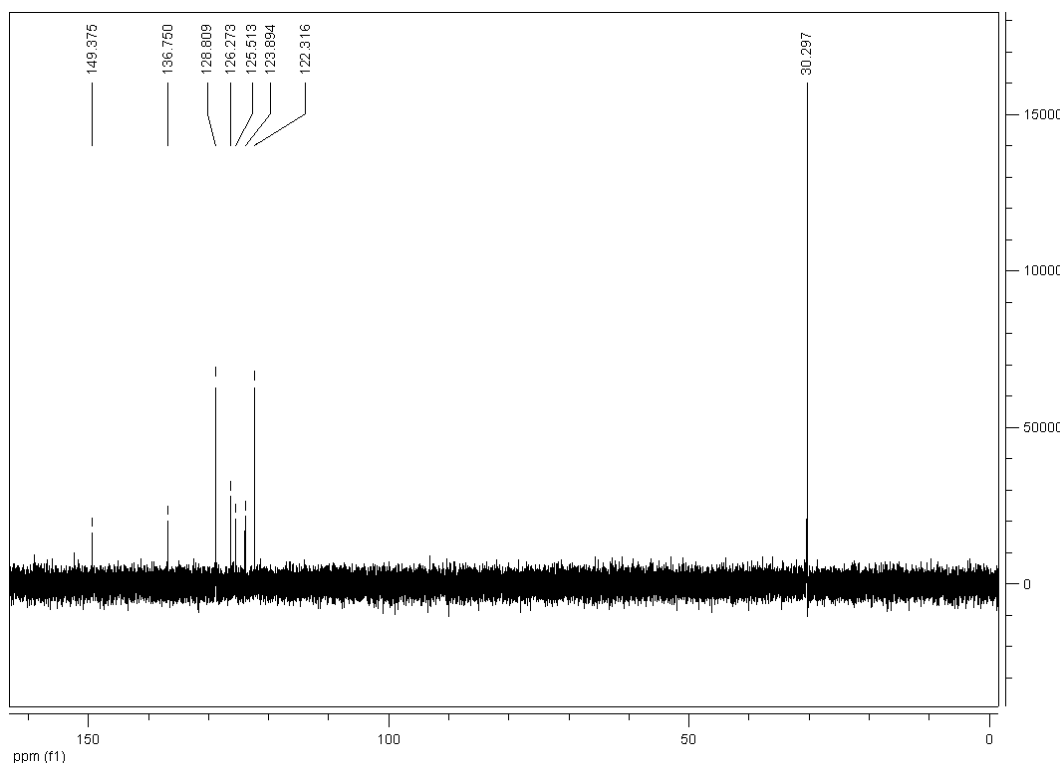


Figura 6.5. DEPT del compuesto (**20**), solvente CDCl_3 .

Los espectros de RMN, determinan que la molécula es simétrica, que los protones ubicados en el anillo pirazol y en el carbono proveniente del carbonilo, han sido eliminados, además la espectrometría de masas indica, que el compuesto presenta una masa de $604\ m/z$, y el doble de la imina inicialmente esperada presenta una masas de $608\ m/z$, esto nos indica que la imina se dimerizó, perdiendo cuatro protones, formando posiblemente, un derivado pirazólico de la diazocina, como se muestra en la figura 6.6.

Para realizar una optimización de la estructura del compuesto (**20**), se utilizó un método basado en la teoría funcional de densidad (DFT), realizando un cálculo teórico, con GAUSSIAN03 (G03) [6], que trabaja bajo el ambiente de Windows. Se utilizó, los parámetros de intercambio funcional de Becke y la correlación funcional Lee-Yang-Parr (B3LYP) [7], el conjunto base 6-31G (d), [8].

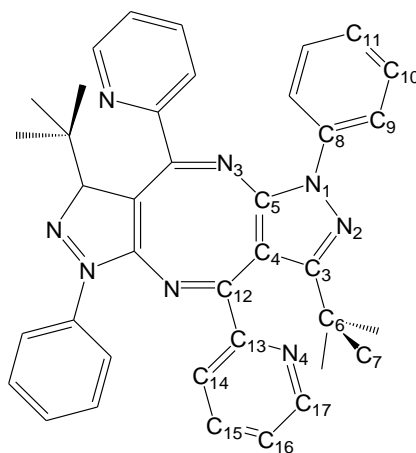


Figura 6.6. Estructura propuesta del compuesto (**20**)

3,8-di-*tert*-butil-1,6-difenil-4,9-dipiridin-2-il-1,6-dihidrodipirazolo[3,4-*b*:3',4'-*f*][1,5]diazocina.

La figura 6.6, muestra la estructura optimizada, del compuesto (**20**) en donde el anillo de 8 miembros formado, posee dobles enlaces conjugados, como los de ciclotetraeno, además, el ciclo de ocho miembros no es planar, algunas distancias de enlace, con relación a la figura 6.9, son N(3)-C(12), 1.4114 Å, C(4)-C(5) 1.3363 Å, C(12)-C(4) 1.4835 Å, N(3)-C(5) 1.3833 Å, en el anillo de cinco miembros, la distancia de enlace C(3)-N(2) es de 1.3215 Å, N(1)-N(2) de 1.3811 Å, C(3)-C(4) de 1.4261 Å, N(1)-C(5) de 1.3863 Å, y la distancia de enlace C(3)-C(6) es de 1.5114 Å.

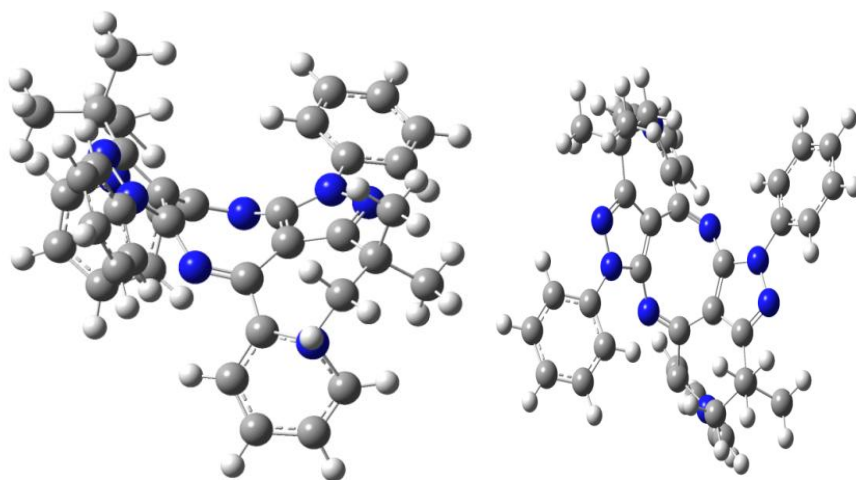


Figura 6.7. Estructura optimizada del derivado pirazólico de la diazocina (**20**), usando DTF.

6.1.4. Cristalografía de rayos X del compuesto (20)

Una muestra del compuesto (20), se logro cristalizar por difusión de diclorometano en pentano, obteniéndose unos cristales amarillos, los cuales fueron difractados, obteniéndose la estructura presentada en la figura 6.8, en donde se confirma que se ha formado un anillo de ocho miembros, el cual no es planar, como se había observado en los cálculos teóricos. Las distancias de enlace teóricas y las encontradas experimentalmente son muy similares, por ejemplo la distancia de enlace C(4)-C(12), experimental es de 1.482 Å y la teórica 1.483 Å, (con relación a la asignación de la figura 6.7) y para el enlace C(3)-C(6) experimental 1.519 Å, teórica 1.514 Å. Otras distancias de enlace encontradas a partir de la difracción de rayos X son: C(4)-C(5) de 1.338 Å, N(3)-C(5) 1.404 Å, C(3)-N(2) 1.288 Å, N(1)-N(2) 1.375 Å, C(3)-C(4) es de 1.421 Å, N(1)-C(5) 1.356 Å, y la distancia de enlace C(3)-C(6) es de 1.5194 Å.

Algunos datos del cristal y refinamiento de estructura del compuesto (20) son: formula empirica $C_{38}H_{36}N_8$; peso molecular 604.75; Temperatura 298(2) °K, Longitud de onda 0.71073 Å, sistema cristalino triclinico, grupo espacial P -1, dimensiones de la celda unitaria $a = 11.8094(15)$ Å; $\alpha = 103.307(2)^\circ$; $b = 12.2702(16)$ Å $\beta = 98.098(2)^\circ$; $c = 13.9611(18)$ Å $\gamma = 117.713(2)^\circ$. Volumen $1669.1(4)$ Å³; Densidad (calculada) 1.203 Mg/m³; coeficiente de absorción 0.074 mm⁻¹, tamaño del cristal / forma / color 0.30 x 0.20 x 0.20 mm / Prisma/ amarillo

Otros datos de la difracción de rayos X del compuesto (20), se presentan en el anexo 3.

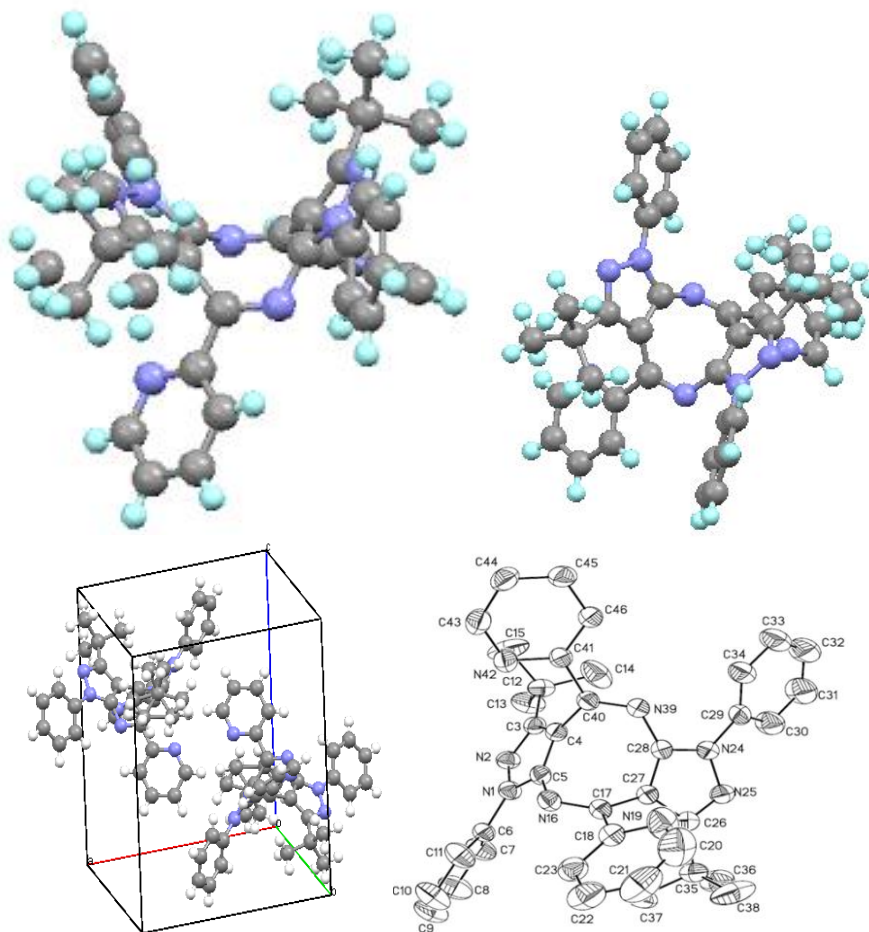


Figura 6.8. Estructura de molecular del compuesto (**20**), a partir de la difracción de rayos X.

Puesto que el objetivo era sintetizar la imina, se repitió la reacción sin adición de ácido acético a la mezcla de reacción, asumiendo que la presencia del ácido acético, es la responsable de la dimerización y formación de la diazocina.

6.2. Reacción de condensación entre el compuesto (**7**) y 2-piridincarboxaldehído sin adición de ácido acético

La reacción se reliza en forma similar a la realizada con la adición de ácido acético, las mismas cantidades del compuesto (**7**) y del comopuesto (**19**). Después de 24 horas de reacción se forma un sólido blanco-rosa el cual se filtró y se lavó con una mezcla de hexano-

éter, obteniéndose un sólido rosado claro, el cual pesó 0,5664 g, asignado como el compuesto **(21)**. El filtrado amarillo se deja evaporar a temperatura ambiente, con la formación de un sólido amarillo, se lavó con metanol y éter etílico, el sólido pesó 0.9385 g, asignado como el compuesto **(22)**. El punto de fusión del compuesto **(21)** fue de 255.3 -256.8 °C y del compuesto **(22)** fue de 255.1-256.3 °C.

El análisis elemental calculado para el compuesto deseado **(21)** es %C 74.97; %H 6.62; % N 18.41, el análisis elemental experimental para el compuesto **(21)** es %C 74.92; %H 6.68; % N 18.39 y para el compuesto **(22)** es %C 75.03; %H 6.67; % N 18.44. Los porcentajes de error en el análisis elemental, para el compuesto **(21)** son 0.066 para Carbono, 0.906 para hidrógeno y 0.108 para nitrógeno, mientras que para el compuesto **(22)**, son 0.080 para carbono, 0.755 para hidrógeno y 0.162 para nitrógeno, calculados para la fórmula molecular $C_{19}H_{20}N_4$. Lo anterior indica que se correlacionan bien los datos calculados para la imina deseada y los datos experimentales de los dos compuestos **(21)** y **(22)**.

6.2.1 IR de los compuestos **(21)** y **(22)**

Los espectros IR para el compuesto **(21)** y **(21B)**, se presentan en las figuras 6.9 y 6.10, respectivamente. La característica fundamental de los espectros IR de los compuestos **(21)** y **(22)**, es que son casi idénticos, la banda observada a 3274 cm^{-1} , para los dos compuestos, es asignada a la vibración de estiramiento N-H, esto indica que al menos hay una amina terciaria, indicando, que los compuestos formados, no son las iminas esperadas.

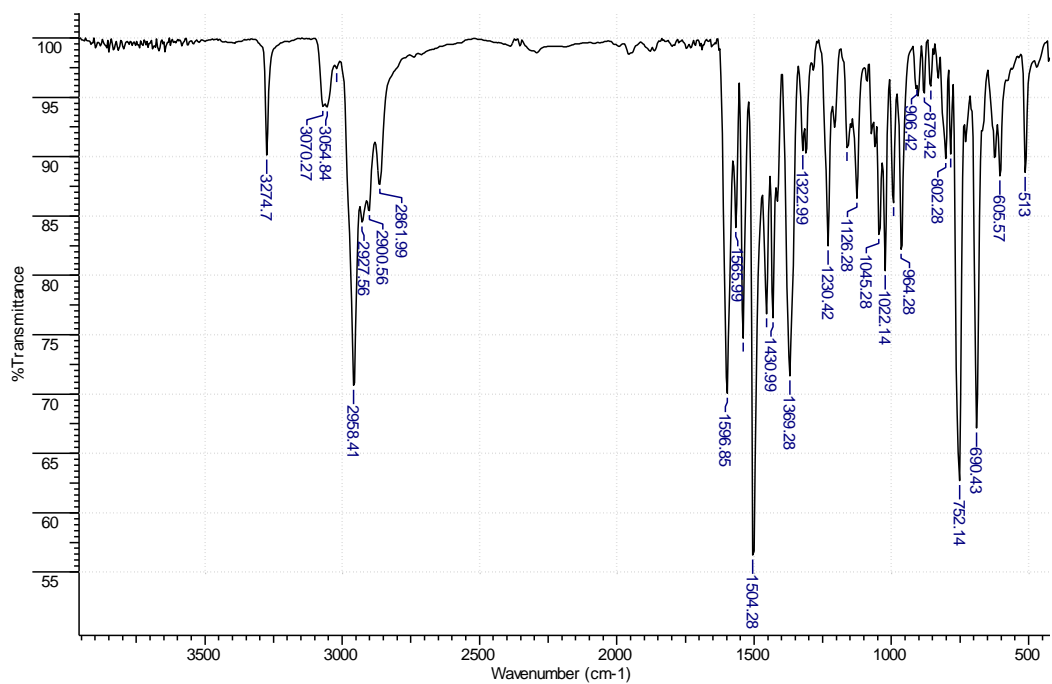


Figura 6.9. IR del compuesto (21), en pastilla de KBr.

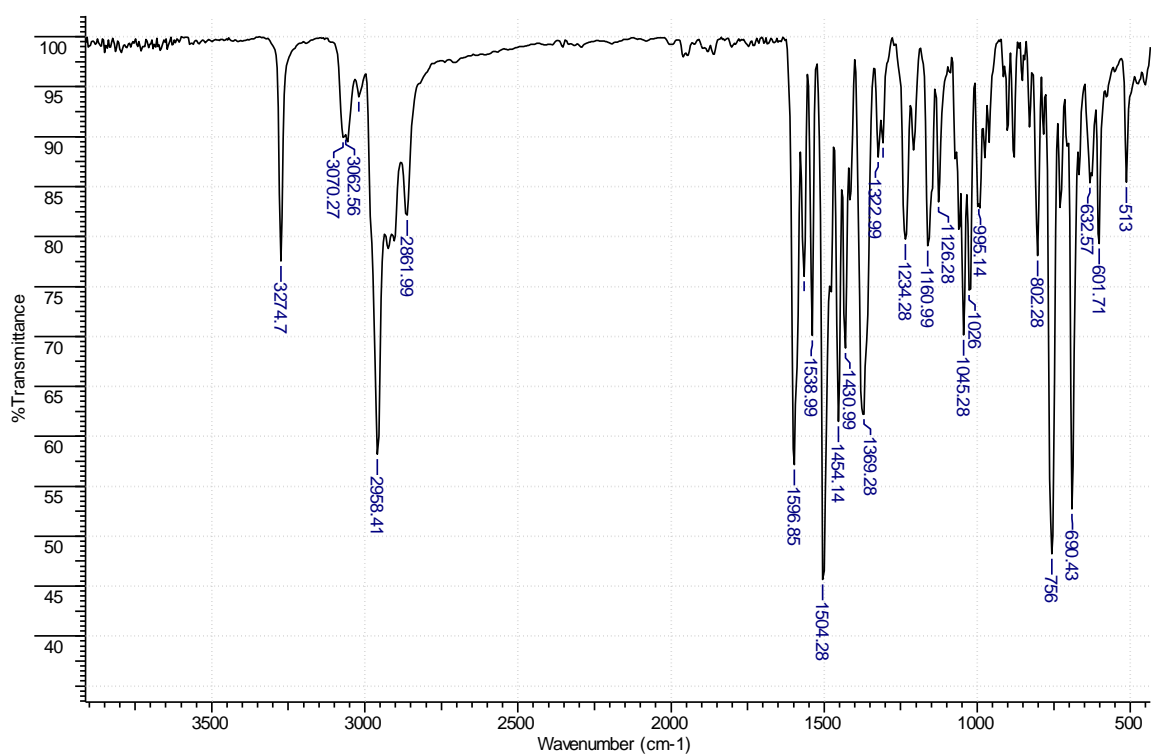


Figura 6.10. IR del compuesto (22), en pastilla de KBr.

6.2.2. Espectrometría de masas de los compuestos (21) y (22)

Los espectros de masas de los dos compuestos son casi idénticos presentan el ión molecular 608 m/z (27.04 %) y el pico base corresponde en ambos casos 394 m/z (100%), que es consistente con la disociación de una molécula de pirazol (214 m/z), ver figura 6.11. Los resultados de los espectros de masas, confirman lo observado en los espectros IR, que no se ha formado la imina, ya que los compuestos presentan exactamente el doble de la masa de la imina deseada.

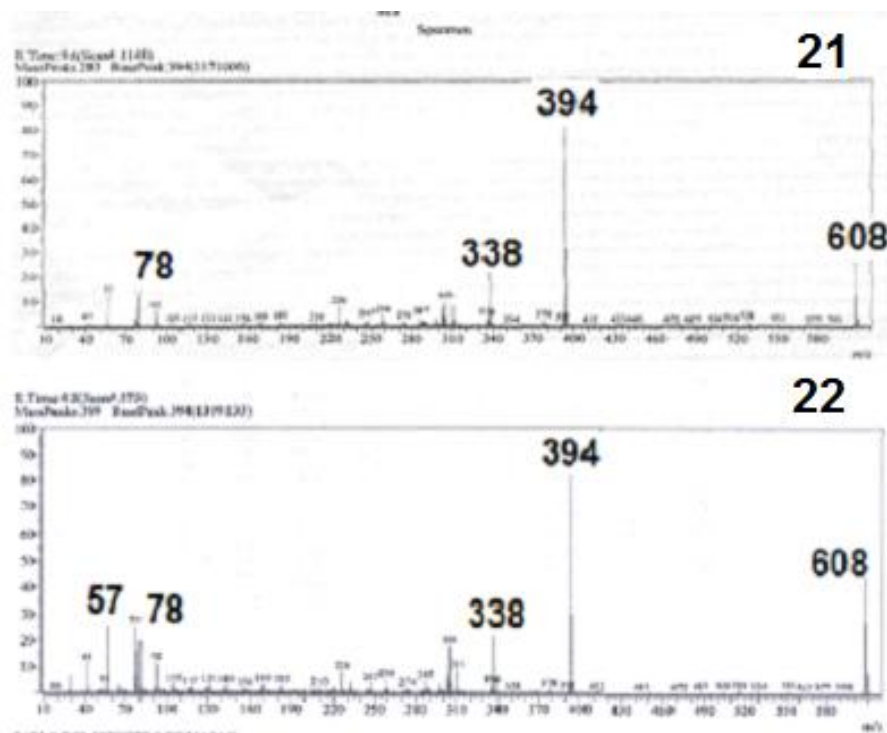


Figura 6.11. Espectrometría de masas de los compuestos (21) y (22)

6.2.3. RMN. de los compuestos (21) y (22)

6.2.3.1. RMN ^1H de los compuestos (21) y (22)

El espectro de RMN ^1H de los compuestos es el mismo y se presenta en la figura 6.12. La característica importante es que se presentan dos señales para los grupos *ter*butilo, una a 1.14

ppm y la otra a 1.16 ppm, cada señal integra para nueve protones. En (7), la señal es observada a 1.32 ppm. Otra característica importante es que las señales de los compuestos no son simétricas como las observadas en la diazocina.

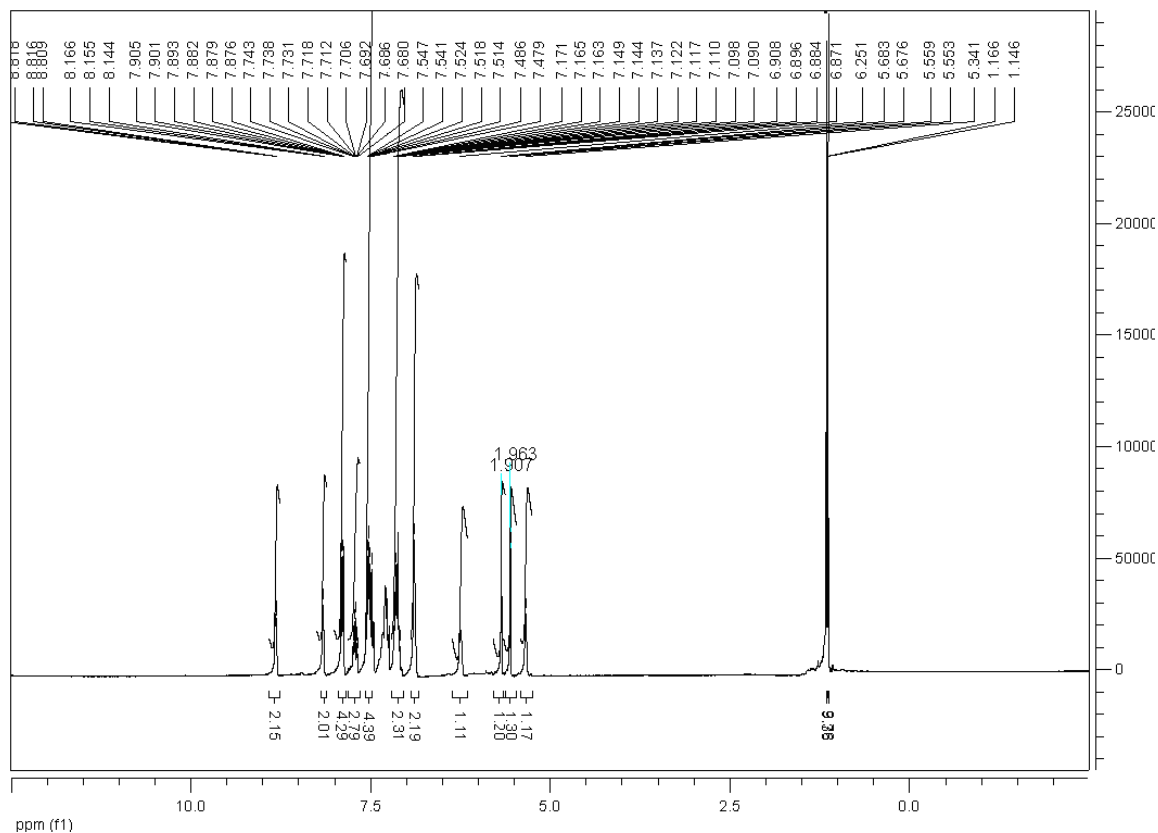


Figura 6.12. Espectro de RMN ^1H para (21). Solvente CDCl_3

6.2.3.2 RMN ^{13}C de los compuestos (21) y (22)

El espectro de RMN ^{13}C del compuesto (21), presenta 30 señales, (ver la figura 6.13), en donde casi todas las señales se ven duplicadas. Así las señales pertenecientes a los carbonos de los grupos metilos aparecen a 30.32 y 29.87 ppm, y la del carbono cuaternario del terbutilo a 33.57 y 32.24 ppm. Lo anterior confirma que hay dos moléculas del precursor aminofenilpirazol, y no son simétricas, como las observadas en el compuesto (20).

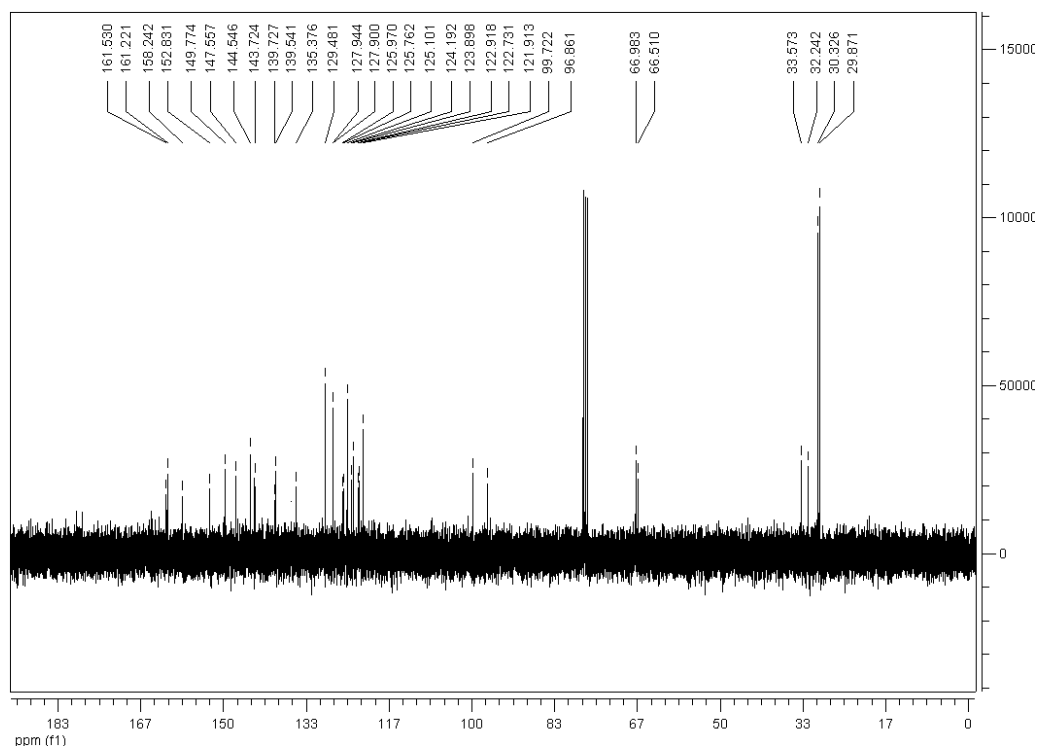


Figura 6.13. Espectro de RMN ^{13}C para el compuesto **(21)** Solvente CDCl_3

6.2.4. Cristalografía de rayos X de los compuestos **(21)** y **(22)**

Muestras de los compuestos **(21)** y **(22)**, se cristalizaron en una difusión de pentano en diclorometano. Los estudios cristalográficos muestran que el compuesto **(21)** y **(22)**, presentan estructuras moleculares similares, en donde se ha formado un compuesto con un anillo de 6 miembros, con dos átomos de nitrógeno no consecutivos, compuestos conocidos como pirimidinas. La estructura de los compuestos muestra que se presentan dos tipos de anillos pirazoles, uno en donde se conserva el protón del anillo pirazol, y el otro en donde se pierde ese protón para dar lugar a la interacción con el carbono proveniente del piridincarboxaldehído. Las figuras 6.14 y 6.15, muestran que la estructura del compuesto **(21)** es similar a la del **(22)**, pero en las figuras 6.16 y 6.17, se observa que la organización de las moléculas **(21)** en la red cristalina, es diferente a la del compuesto **(22)**. Los anillos fenilos en la estructura cristalina del compuesto **(21)**, están superpuestos con otro grupo fenilo de otra molécula, es decir, colocados en forma paralela, mientras que en el compuesto **(22)**, los anillos bencénicos se encuentran en forma perpendicular.

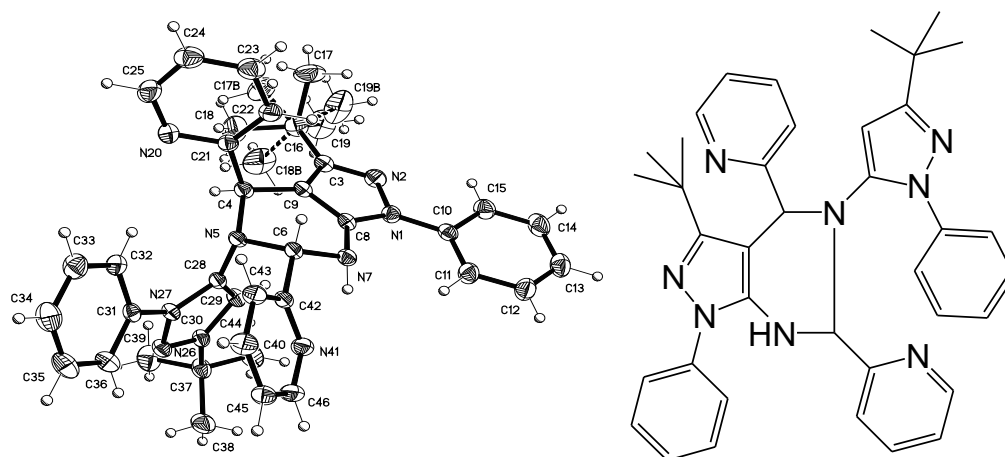


Figura 6.14. Estructura molecular del compuesto (21)

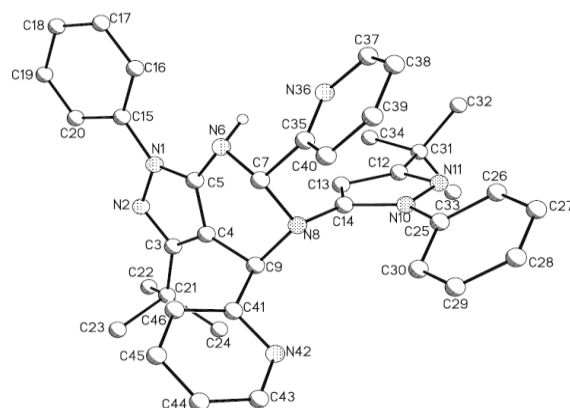


Figura 6.15. Estructura molecular del compuesto (22).

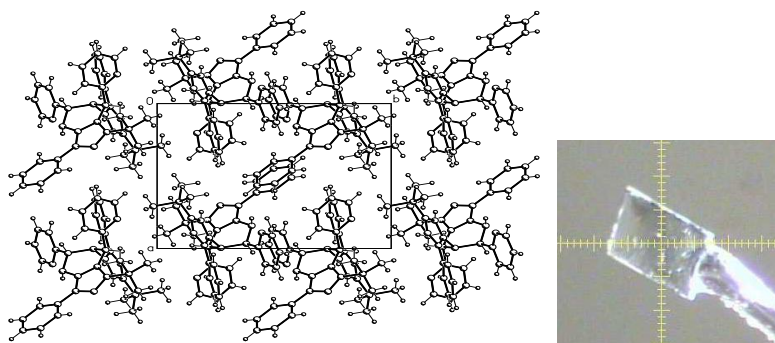


Figura 6.16. Monocrystal y estructura de la red cristalina del compuesto (21).

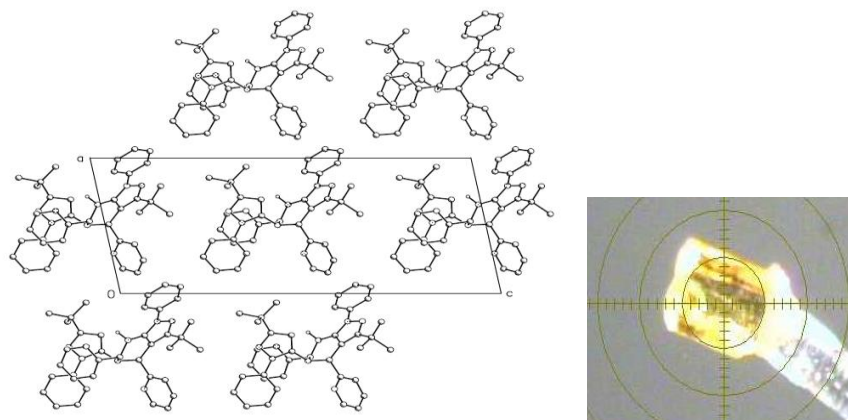


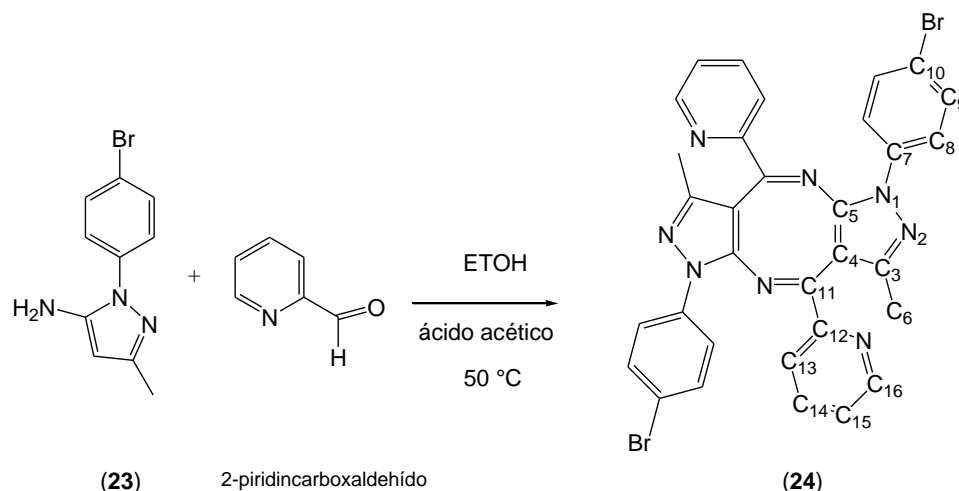
Figura 6.17. Monocristal y red cristalina del hidropirazolopirimidina (**22**).

Para otros datos de la difracción de rayos X de los compuestos (**21**) y (**22**), se presentan en el anexo 4.

Analizando nuevamente los puntos de fusión, los espectros de RMN de las hidropirazolopirimidina, (**21**) y (**22**), podemos indicar que realmente son el mismo compuesto, pero con diferente forma de cristalización, esto desconocido como polimorfismo, en donde un mismo compuesto puede existir en más de una forma cristalina, en donde la orientación espacial es completamente distinta. Los puntos de fusión están en el mismo rango, además el análisis elemental no cambia, porque presentan exactamente el doble del número de átomos y los espectros de masas, son iguales debido a que no son afectados por la estructura de la red cristalina de los compuestos.

De acuerdo a lo observado, en la síntesis del derivado pirazólico de la diazocina (**20**), y los derivados pirazólicos de la pirimidina (**21** y **22**), es importante determinar la generalidad de estas reacciones, lo cual condujo a la utilización de otros aminopirazoles, tales como el bromoderivado del aminopirazol.

6.3. Síntesis de 1,6-bis(4-bromofenil)-3,8-dimetil-4,9-dipiridin-2-il-1,6-dihidrodi-pirazolo[3,4-*b*:3',4'-*f*][1,5]diazocina (24).



Esquema 6.4. Síntesis del compuesto (24)

0.3426 gr (1.359 mmol) de 1-(4-bromofenil)-3-metil-1*H*-pirazol-5-amina* y 0.1456 (1.360 mmol) de 2-piridincarboxaldehído, se adicionó a un balón de 50 mL, el cual contenía 2 mL de etanol y 1 mL de ácido acético, la solución formada se calienta a 80°C. Después de 8 horas de reacción no se observó la presencia de los reactivos, la mezcla resultante se trató con éter y hexano y se obtuvo un sólido amarillo oscuro, que pesó 0.2844 g, para un rendimiento del 76 %, con respecto al compuesto (22), el punto de fusión fue 166.2-168.4 °C), análisis elemental Calculado % C 56.66; % H 3.27; % N 23.56, experimental %C 56.52, % H 3.29, % N 23.50%. Para la formula molecular C₃₃H₂₂Br₂N₈.

6.3.1. Espectroscopia IR de (24)

La figura 6.18, muestra el espectro IR del compuesto (24), en donde se observan las bandas a 3050 y 3012 cm⁻¹, características de las vibraciones de los enlaces C-H, de anillos aromáticos.

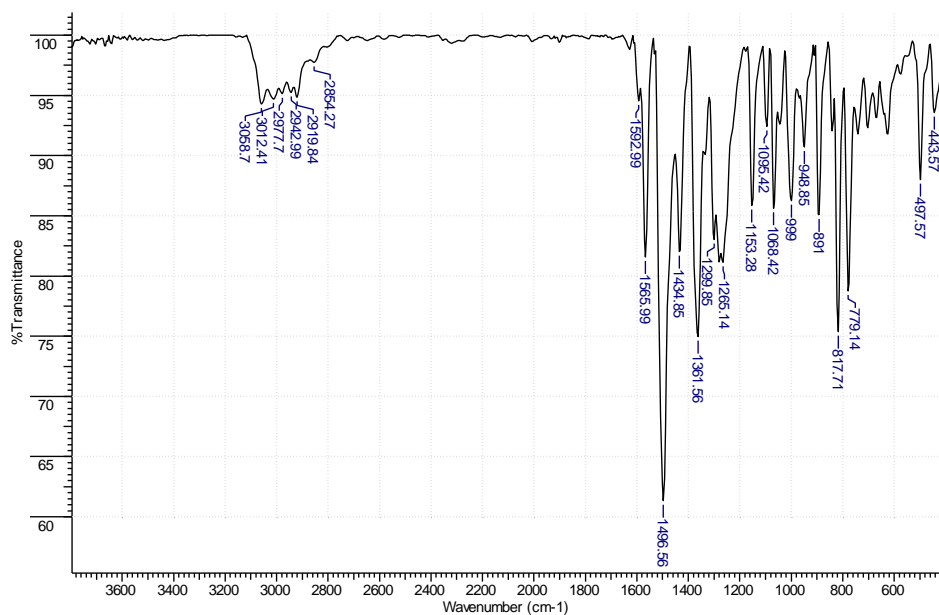


Figura 6.18. Espectro IR del compuesto (24), tomado en KBr

6.3.2. Espectrometría de masas del compuesto (24)

La figura 6.19 muestra la espectrometría de masas del compuesto (24).

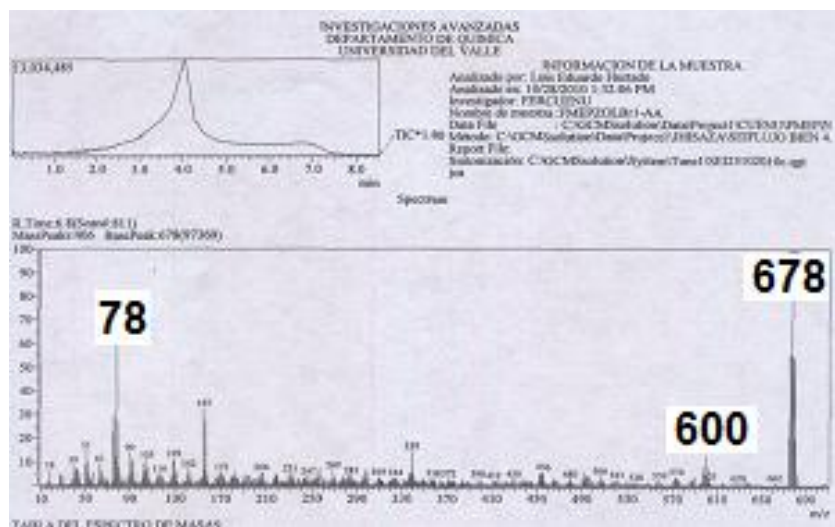


Figura 6.19. Espectrometría de masas del compuesto (24)

El ión molecular, corresponde al pico base, 678 (100 %), además se observa la presencia de M+1 (m/z 679, 56.47%), M+2 (m/z 680, 57.11%), M+3 (m/z 681, 17.66%); M-1 (m/z 677, 58.63%), M-2 (m/z 676, 50.77%), M-3 (m/z 675, 21.91%), siendo consistente con la formación de la 1,6-bis(4-bromofenil)-3,8-dimetil-4,9-dipiridin-2-il-1,6-dihidrodipirazolo[3,4-*b*:3',4'-*f*][1,5]diazocina (**24**).

6.3.3. RMN del compuesto (**24**)

6.3.3.1. RMN ^1H del compuesto (**24**)

La figura 6.20 muestra el espectro de RMN ^1H del compuesto (**24**).

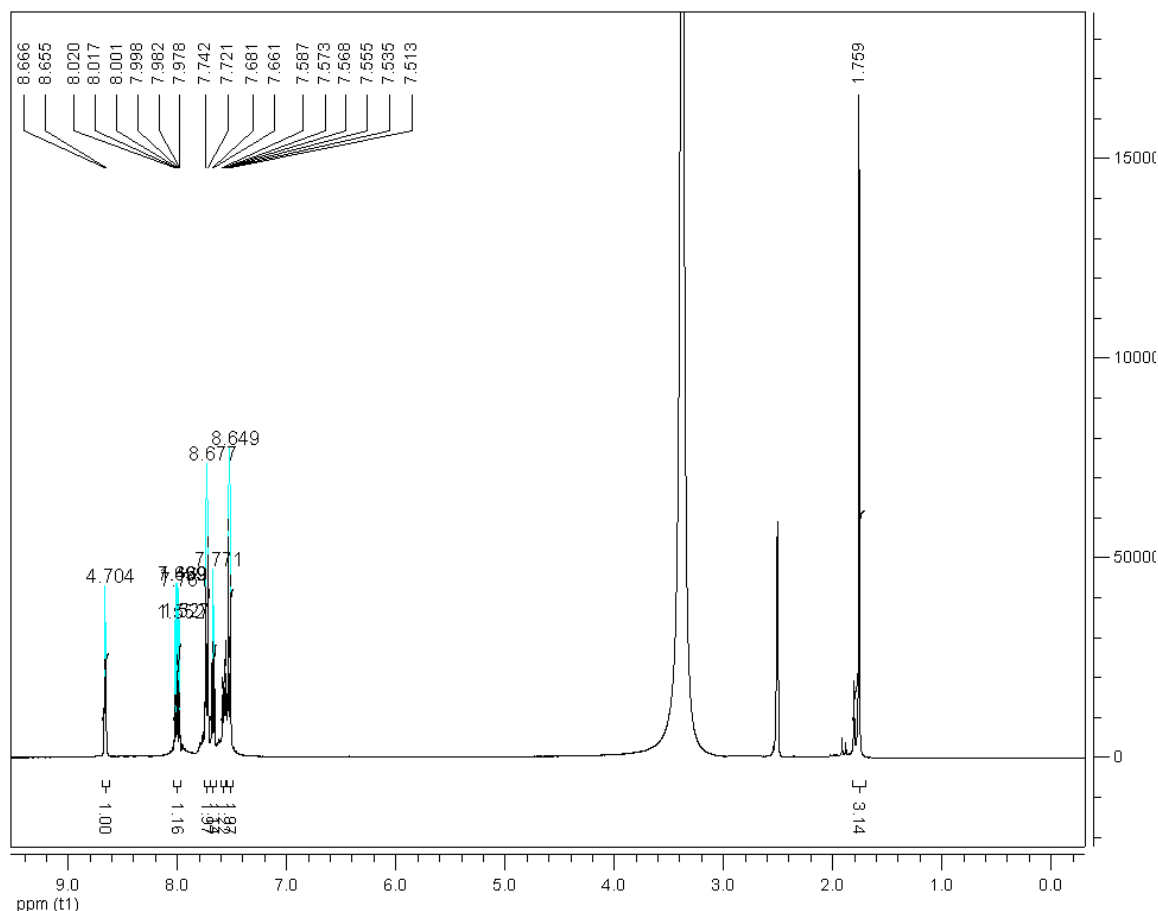


Figura 6.20. Espectro de RMN ^1H de (**24**), solvente DMSO- d_6

En el espectro RMN ^1H de (**24**) se observan las siguientes señales, relacionadas según esquema 6.4: a 1.76 ppm (s, 3H), asignada a los protones del metilo H-7; a 7.52 ppm (d, $J=8.65$ Hz, 2 H), asignada a los protones H-8; a 7.57 ppm (m, 1H), asignada al H-14; a 7.67 ppm (d, $J=7.77$ Hz, 1 H), asignada al protón H-13; a 7.73 ppm (d, $J=8.67$ Hz, 2H), asignada a H-9; a 8.01 ppm (t, $J=7.66$ Hz, 1H) asignada a H-15; a 8.65 ppm (d, $J=4.70$ Hz, 1H), asignada a H-16

6.3.3.2. RMN ^{13}C del compuesto (**24**).

La figura 6.21, muestra el espectro RMN ^{13}C del compuesto (**24**), en donde se observan 14 señales.

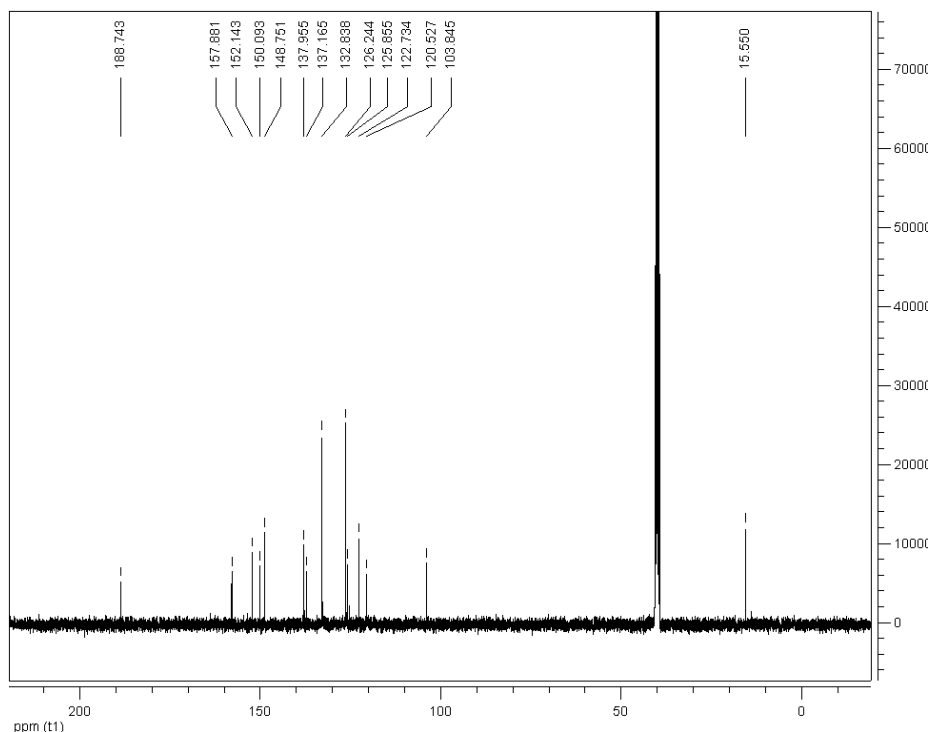


Figura 6.21. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto (**24**), solvente $\text{DMSO}-d_6$

La figura 6.21, muestra el espectro RMN ^{13}C , del compuesto (**24**), en donde se observan 14 señales, cuales se asignan de la siguiente manera: a 15.5 ppm asignada al carbono del grupo CH_3 , C-6; a 103.89 ppm (Cq) asignada al carbono C-4; a 120.52 (Cq) asignada al carbono C-10; a 122.73 ppm asignada al carbono C-13; a 125.85 ppm asignada al carbono C-15; a

126.24 asignada al carbono C-8; 132.82 ppm asignada al carbono C-9; a 137.16 ppm (Cq) asignada al carbono C-7; a 137.95 ppm asignada al carbono C-14; a 148.75 ppm asignada al carbono C-16; a 150.09 ppm (Cq) asignada al carbono C-5; a 152.14 ppm (Cq), asignada al carbono C-3, a 157.86 ppm (Cq) asignada al carbono C-12; a 188.74 ppm (Cq) asignada al carbono C-11.

6.3.3.3 DEPT del compuesto (24)

La figura 6.22, muestra el espectro DEPT del compuesto (24), e donde se observan 7 señales. La señal a 15.55 ppm, es asignada a los carbonos del grupo metilo, C-6, en el precursor pirazólico, es observado a 14.1 ppm. Los Carbonos C-8 y C-9, que en el precursor, presentan desplazamientos químicos a 124.70 y 132.30 ppm, en el compuesto (23), se observan a 126.24 y 132.82 ppm.

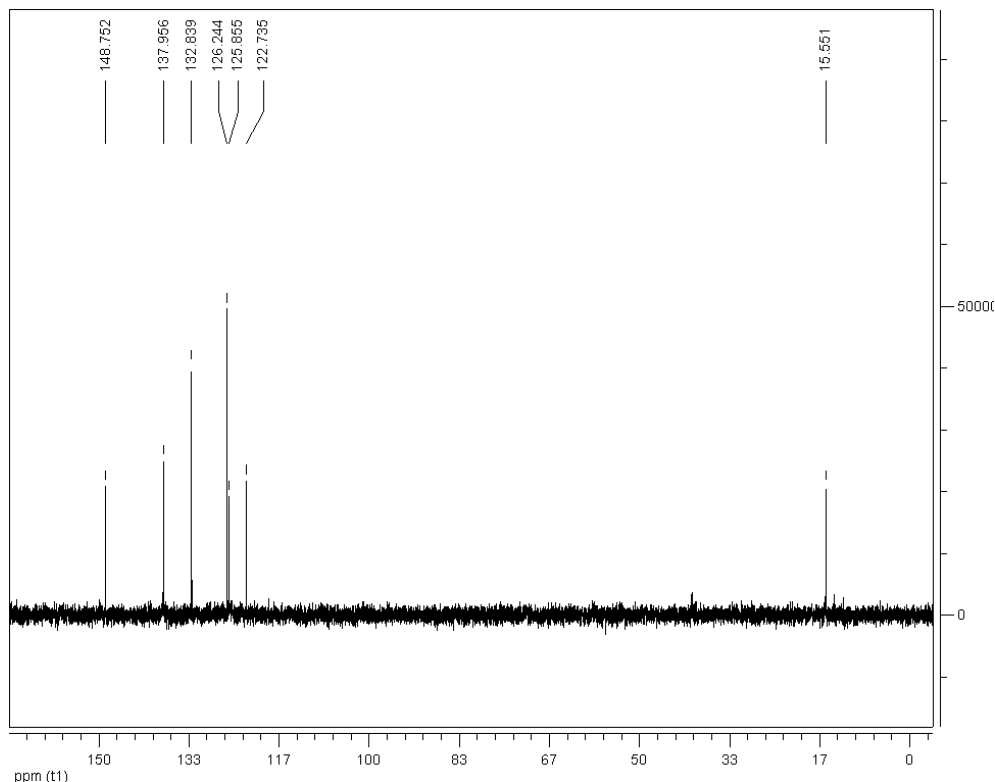


Figura 6.22. DEPT del compuesto (24), solvente DMSO- d_6

La estructura se optimizó, utilizando el mismo metodo que la diazocina (**20**), la estructura optimizada, se presenta en la figura 6.23, en donde son similares al derivado pirazólico de la diazocina.

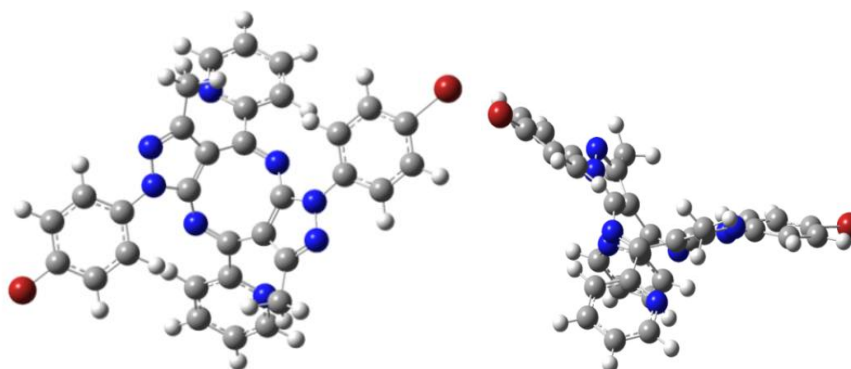
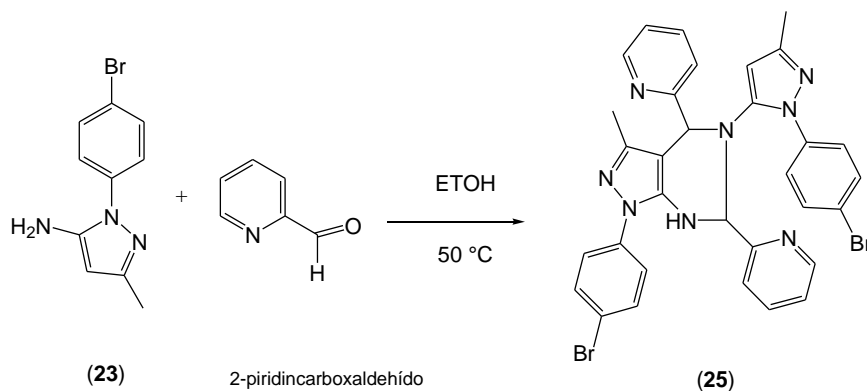


Figura 6.23. Estructura del compuesto (**24**), optimizadas Gaussian 03.

6.4. Síntesis de 1-(4-bromofenil)-5-(1-(4-bromofenil)-3-metil-1H-pirazol-4-il)-3-metil-4,6-di(piridin-2-il)-4,5,6,7-tetrahidro-1H-pirazolo[3,4-d]pirimidina(**25**)



Esquema 6.5. Síntesis del compuesto (**25**)

La reacción se realiza en forma similar a la del compuesto (**23**), sin adición de ácido acético. La reacción se completó después de siete horas, se dejó enfriar se rotaevaporó, la mezcla resultante se enfria y se adicionó éter y hexano y se obtuvo un sólido de color amarillo, que pesó 0.2952 g, para un rendimiento del 82 % con respecto al bromopirazol, el punto de

fusión fue de 128.3-131.2 °C. Análisis elemental calculado %C 56.32, % H 3.84, % N 16.42, experimental % C 56.08, % H 3.78, % N 16.67. Para la formula molecular $C_{32}H_{26}Br_2N_8$.

6.4.1. Espectroscopia IR de (25)

La figura 6.24 muestra el espectro IR del compuesto (25). En el espectro IR del compuesto (25), se observa una banda a 3309 cm^{-1} , banda característica de las aminas secundarias, mostrando, que hay un grupo N-H. Las vibraciones de los estiramientos asimétrico y simétrico de los enlaces C-H, de los metilos, se presentan a 2923 y 2053 cm^{-1} . Las vibraciones pertenecientes a enlaces C=C, y C=N, de los anillo aromáticos son observadas a 1592 , 1538 , 1488 y 1403 cm^{-1} . La flexión simétrica de los enlaces C-H, de los terbutilos se observa a 1376 cm^{-1} .

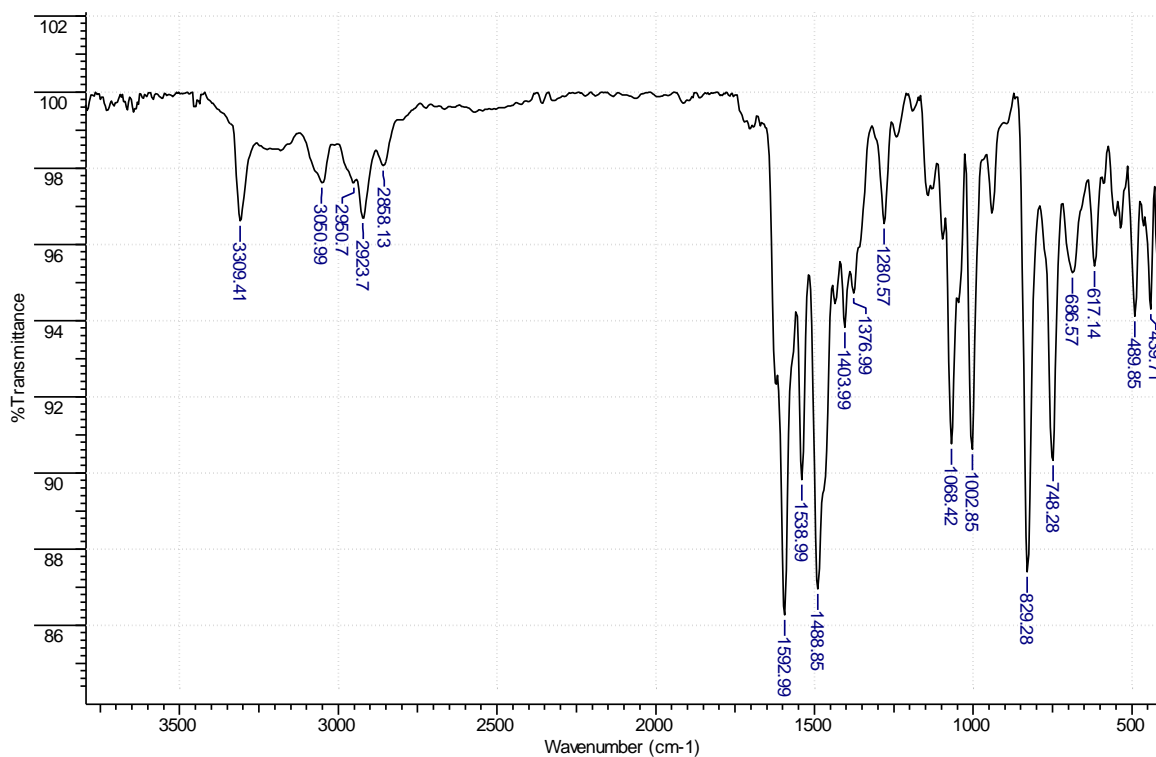


Figura 6.24. Espectroscopia IR de (25), en pastilla de KBr.

6.4.2. Espectrometría de masas del compuesto (25)

En la figura 6.25, se presenta la espectrometría de masas del compuesto (25), con una masa de 682 m/z (65.00 %). Además se observan las masas del $m+1$ (683 m/z , 30.61%), $m+2$ (684 m/z , 36.18%), $m+3$ (685 m/z , 17.67%), $m-1$ (681 m/z , 30.16%), $m-2$ (680 m/z , 55.73%). El pico base corresponde a la masa 79 m/z (100 %)

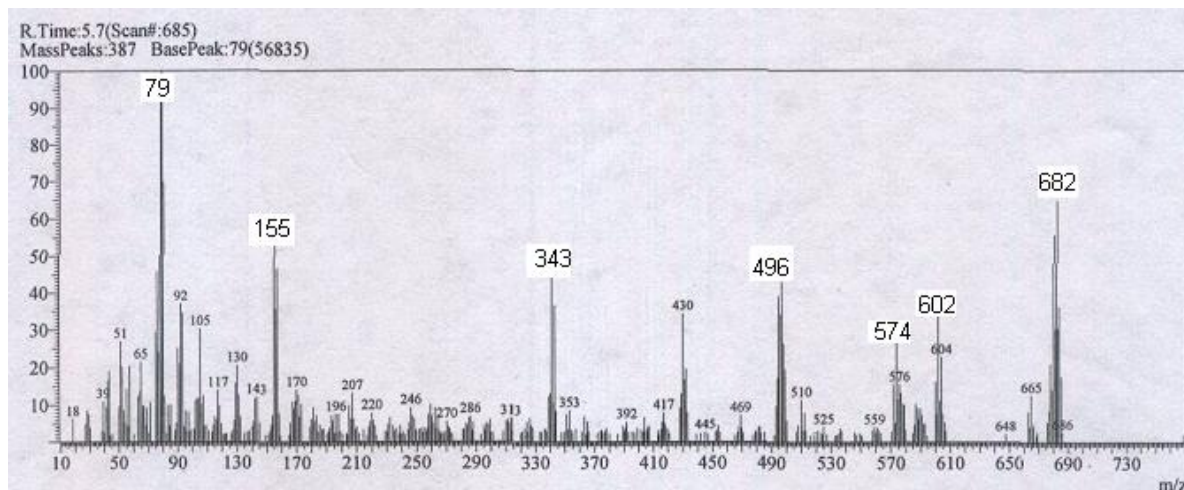


Figura 6.25. Espectrometría de masas del compuesto (25)

6.4.3. RMN del compuesto (25)

6.4.3.1 RMN ^1H del compuesto (25)

La figura 6.26, muestra el espectro RMN ^1H del compuesto (25), en donde se observan 9 señales que integran para 26 protones.

Las señales observadas a 1.92 y 2.05 ppm, que integran cada una para tres protones, son asignadas a los hidrógenos de los grupos metilo. La señal a 6.28 ppm, que integra para un protón, es asignada al N-H.

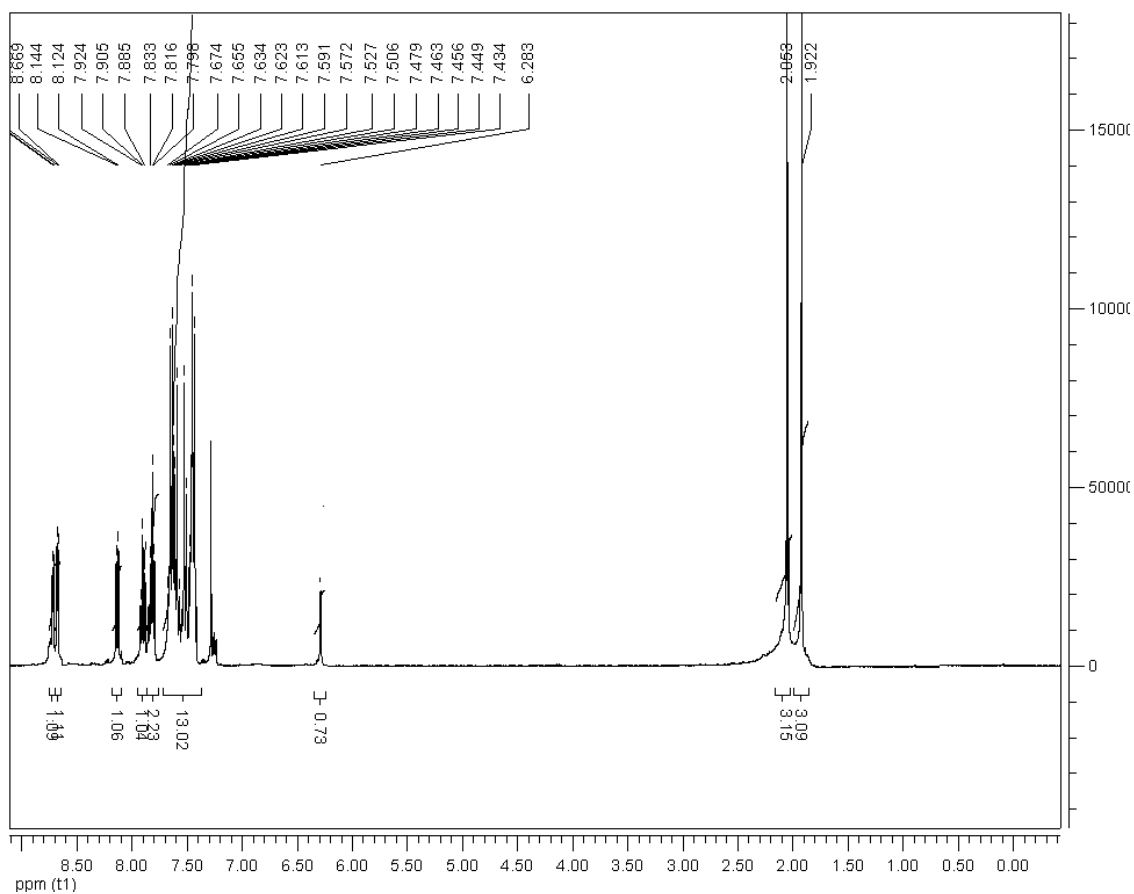


Figura 6.26. Espectro RMN ^1H del compuesto (**25**), en CDCl_3

6.4.3.2. RMN ^{13}C del compuesto (**25**)

En la figura 6.27, se muestra el espectro RMN ^{13}C del compuesto (**25**), en donde se observan 26 señales. Las señales de los metilos, son observadas a 13.96 y 15.61 ppm. En el anexo 5, se presentan los espectros DEPT y bidimensionales del compuesto (**25**).

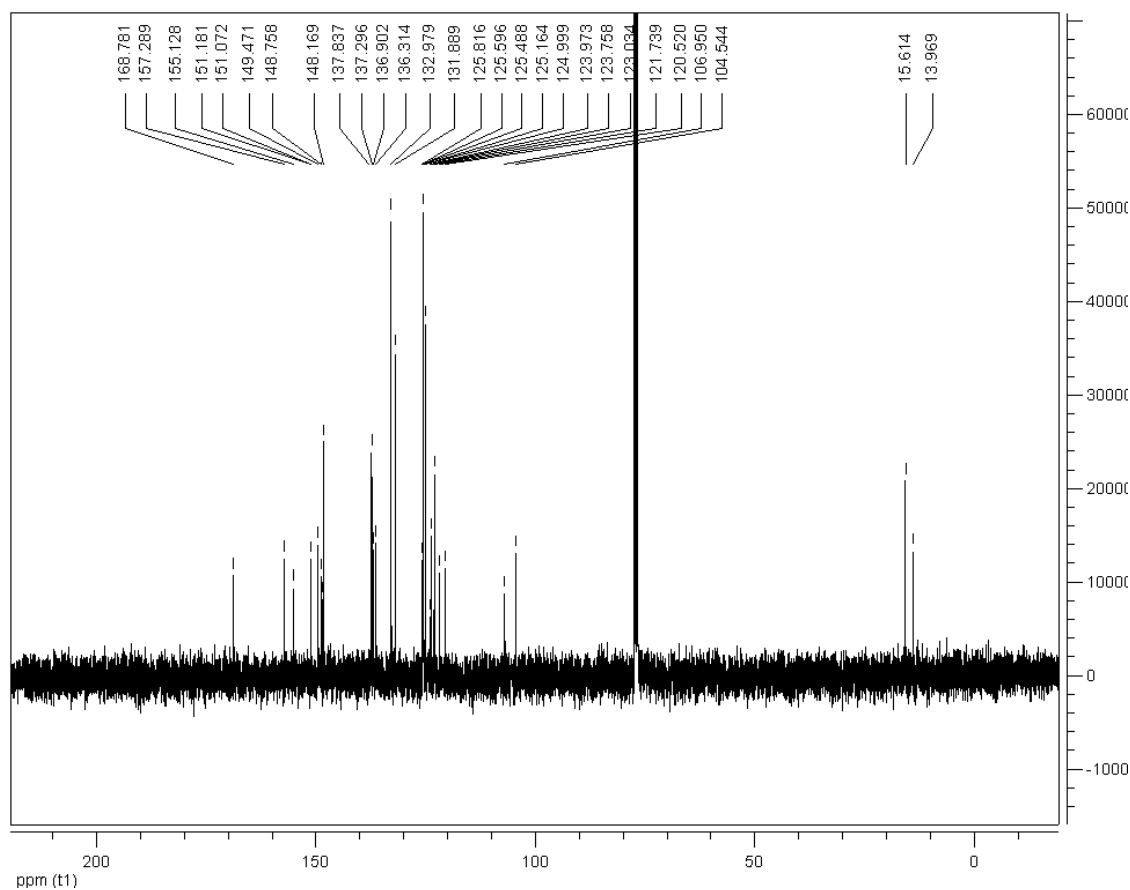
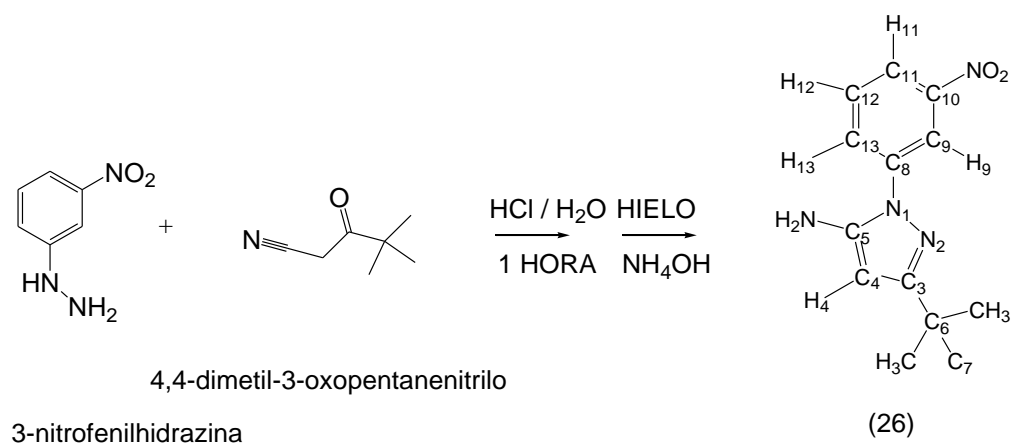


Figura 6.27. Espectro RMN ^{13}C del compuesto (25), en CDCl_3

6.5. Síntesis de 3-*tert*-butil-1-(3-nitrofenil)-1*H*-pirazol-5-amina (26)



Esquema 6.6. Síntesis del compuesto (26)

1.5001 g (9.87 mmol) de 3-nitrofenilhidrazina, 1.8502 g (14.80 mol) de 4,4-dimetil-3-oxopentanonitrilo, 3.8 mL de ácido clorhídrico concentrado y 33 mL de agua se adicionó a un erlenmeyer de 200 mL y se calentó a 70 °C, por 40 minutos, luego se adicionó 3.8 mL de ácido clorhídrico concentrado, y se calentó por una hora. A la solución se añadió hielo picado y se neutralizó con hidróxido de amonio, hasta un pH ligeramente básico. El sólido café claro, se filtró al vacío, y pesó 1.744 g para un rendimiento del 68 %, con respecto a 4,4-dimetil-3-oxopentanonitrilo. Punto de fusión 102.7-103.8 °C. Análisis elemental, calculado % C 59.99; % H 6.20; % N 21.52, experimental % C 60.36; % H 6.420; % N 20.88. Para la formula molecular $C_{13}H_{16}N_4O_2$.

6.5.1. Espectroscopia IR del compuesto (26)

La figura 6.28, muestra el espectro IR del (26), en donde se observan las vibraciones de estiramiento asimétricos y simétricos del grupo NH_2 , a 3394 y 3305 cm^{-1} , respectivamente.

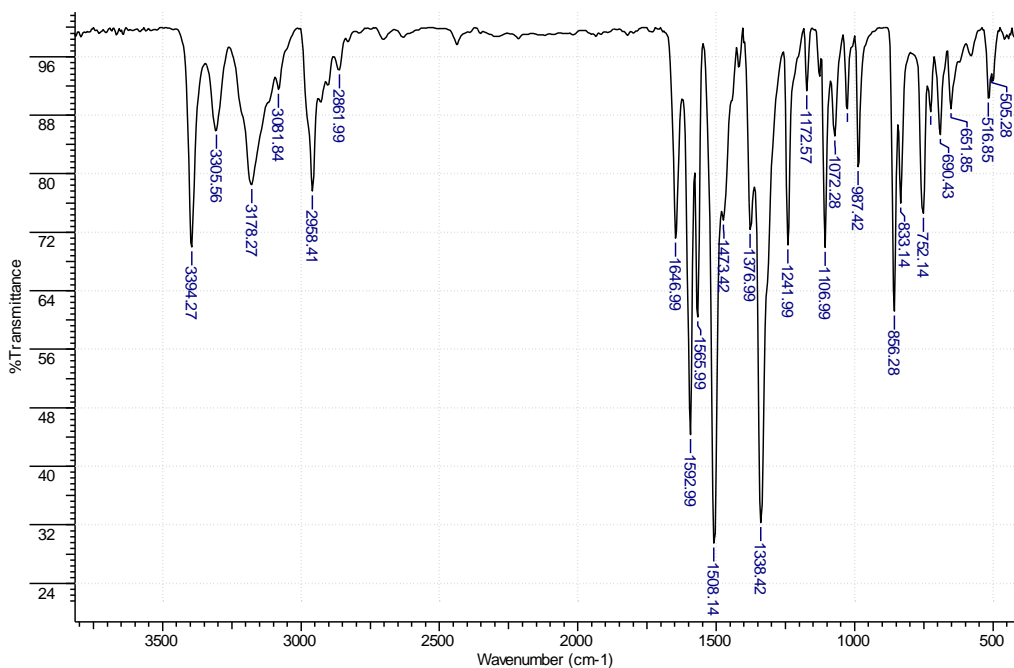


Figura 6.28. Espectro IR de (26) en pastilla de KBr.

La banda a 3178 cm^{-1} , es asignada al sobretono (resonancia de fermi) de la banda a 1592 cm^{-1} . Las vibraciones de estiramiento $C=C$ y $C=N$ del anillo pirazólico son observadas a 1646 y

1592 cm^{-1} , mientras que las vibraciones de estiramiento C=C del anillo bencénico son observadas a 1565 y 1473 cm^{-1} . Los modos de estiramiento asimétrico y simétrico del NO_2 , son observadas como bandas de intensidad fuerte a 1508 y 1338 cm^{-1} , respectivamente. En 1375 cm^{-1} , se presenta la flexión simétrica del enlace C-H de los metilos.

6.5.2. Espectrometría de masas del (26)

En la figura 6.29, se presenta el espectro de masas del compuesto (26), en donde se observa que el ión molecular 260 m/z (55 %), y el pico base es la masa 245 m/z (100 %), otros picos son 218 m/z (88 %), 190 m/z (73 %).

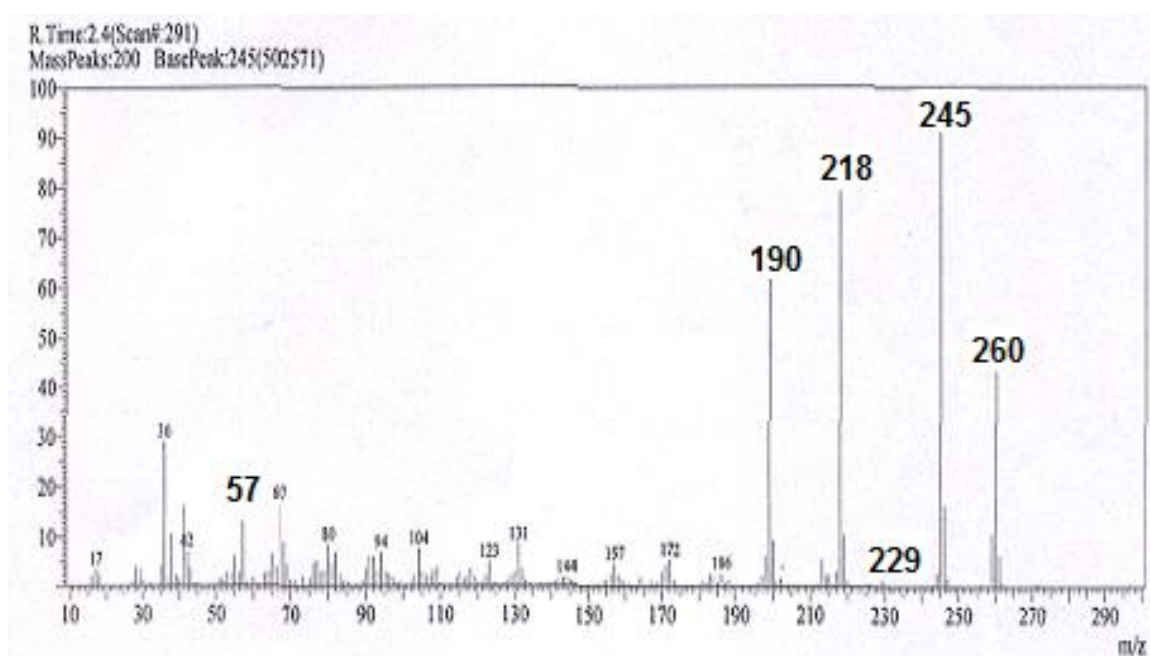


Figura 6.29. Espectro de masas del compuesto (26)

6.5.3. RMN del compuesto (26)

6.5.3.1. RMN ^1H del compuesto (26)

La figura 6.30, muestra el espectro RMN ^1H del compuesto (26), el cual presenta las siguientes señales: 1.23 ppm (s, 9H), asignados a los protones del grupo *ter*butilo, a 5.48 ppm

(s.a. 3H), asignado al H-4 y NH₂; a 7.74 ppm (t, 1H) asignado a H-12; a 8.09 ppm (m, 2H) asignada a H-11 y H-13; a 8.45 ppm,(s.a. 1H), asignada a H-9). Las señales se asignaron con relación al esquema 6.6.

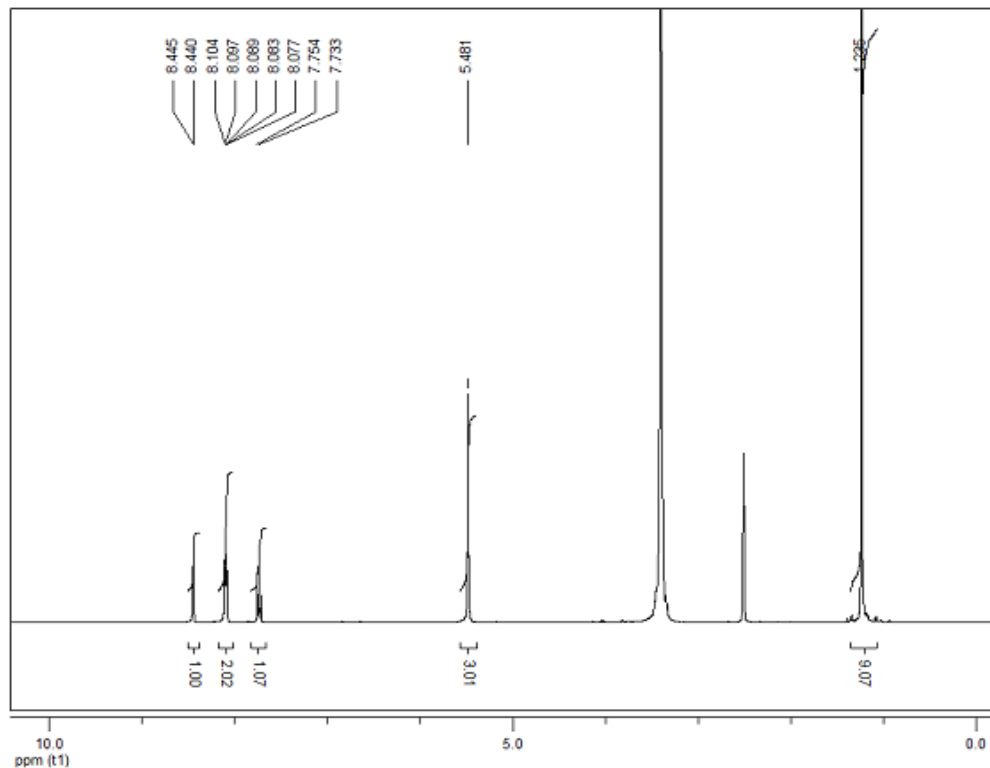


Figura 6.30 Espectro RMN ¹H del compuesto (**26**), en DMSO-d₆

6.5.3.2. RMN ¹³C del compuesto (**26**)

En la figura 6.31, se muestra el espectro RMN ¹³C del compuesto (**26**), en donde se observan 11 señales, las cuales se asignan de la siguiente manera: a 30.46 ppm, asignada los carbonos CH₃ del *ter*butilo; a 32.36 (Cq) asignada al C-6; a 88.75 ppm asignada al C-4, a 116 ppm asignada al carbono C-9; a 120.18 ppm asignada al carbono C-11; a 128.18 ppm asignada al carbono C-13; a 130.92 ppm asignada al carbono C-12; a 141.03 ppm asignada al carbono C8; a 148.56 ppm asignada al carbono C-10 y a 162.64 ppm asignada al carbono C-3. En el anexo 6, se muestra las ampliaciones de los espectros.

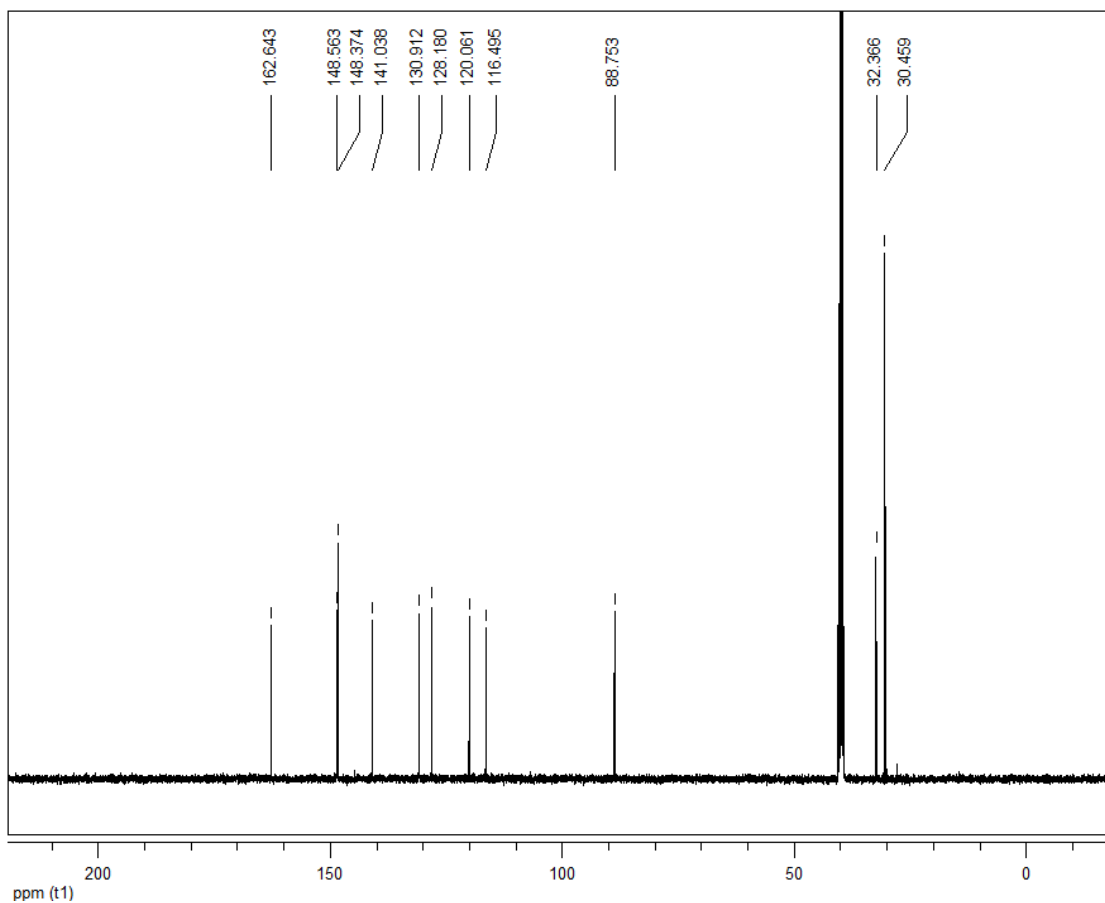


Figura 6.31. Espectro RMN ^{13}C del compuesto (**26**), en DMSO- d_6

6.5.3.3. DEPT del compuesto (**26**)

En la figura 6.32, se muestra el espectro **DEPT** de (**26**), en donde se observan 5 señales, pertenecientes a los carbonos secundarios, pertenecientes a los C-H del anillo bencénico (4) y al del anillo pirazol (1).

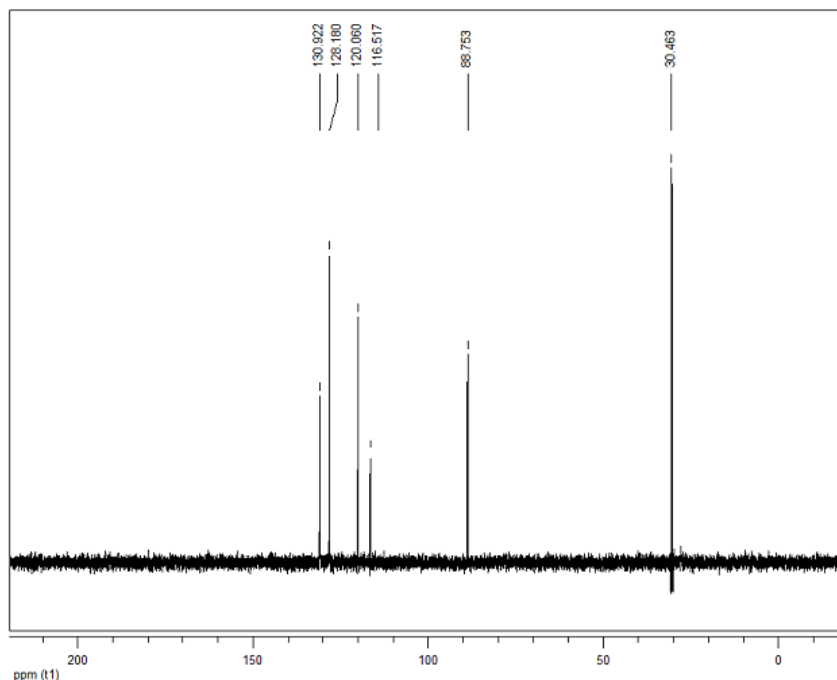
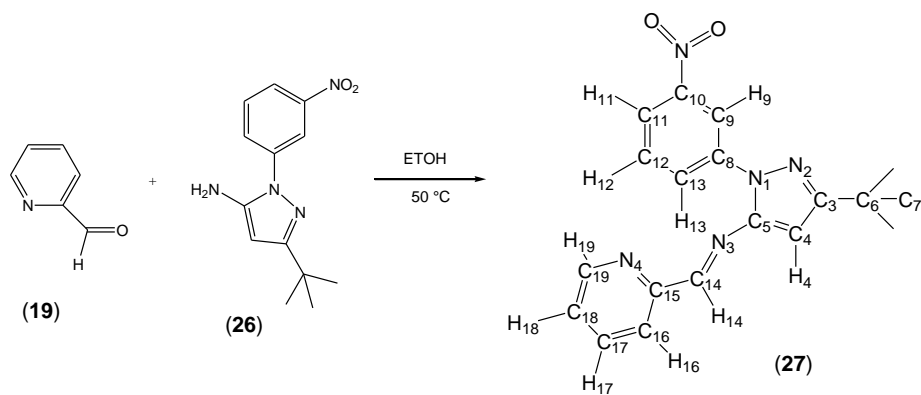


Figura 6.32. DEPT de **(26)** en DMSO- d_6

6.6. Síntesis de *(E)*-3-*tert*-butil-1-(3-nitrofenil)-*N*-(piridin-2-ilmetil)-1*H*-pirazol-5-amina (3-NO₂fpzolimina) (**27**).



Esquema 6.7. Síntesis del compuesto 3-NO₂fpzolimina (**27**)

Se pesan 0.1530 g (1.43 mmol) de **(19)**, 0.3682 g (1.41 mmol) de **(26)** y se adicionan a un balón de 50 mL, el cual contiene 5 mL de etanol, la solución se deja a 50 °C, hasta la

completa desaparición de los reactivos, siguiendo la reacción por cromatografía de capa delgada, luego de cuatro horas de reacción, la solución amarilla se rotaevapora a sequedad, luego se adiciona éter y hexano, formándose unos sólidos amarillos (**27**), los cuales se filtraron y se secaron al vacío. Los sólidos amarillos pesaron 0.4201 g, para un rendimiento del 85%. Punto de fusión 110.7-112.3 °C. Análisis elemental, calculado %C 65.32; %H, 5.48; % N 20.04. Experimental %C 65.46; %H, 5.52; % N 20.12. para la formula molecular $C_{19}H_{19}N_5O_2$.

6.6.1. Espectroscopia IR del compuesto (**27**)

En la figura 6.33, se presenta el espectro IR del compuesto (**27**) en donde se observa una banda a 3128 cm^{-1} , banda de resonancia de Fermi, con sobretono a 1564 cm^{-1} .

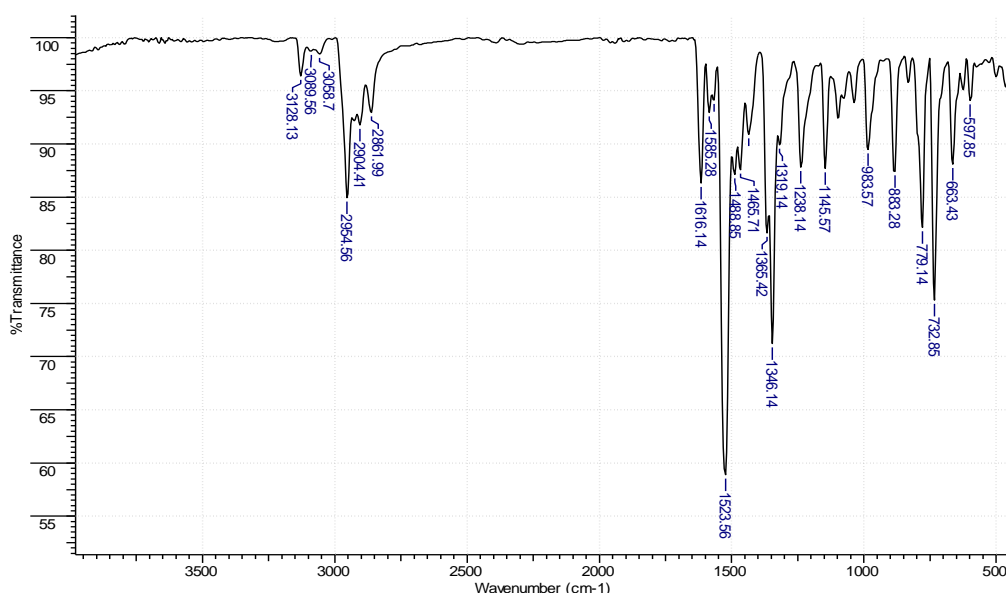


Figura 6.33. Espectro IR de (**27**), en pastilla de KBr

La vibración de estiramiento del enlace C-H del anillo de los anillos aromáticos. Las vibraciones de estiramiento asimétricas y simétricas de los enlaces C-H de los metilos son observadas a 2954 y 2862 cm^{-1} . Las vibraciones C=N son observadas a 1616 y 1585 cm^{-1} . Las vibraciones de estiramiento asimétrico y simétrico de los enlaces NO_2 , se observan 1523

y 1346 cm^{-1} , respectivamente. Las vibraciones de flexión asimétrica y simétrica de los enlaces C-H, pertenecientes a los metilos se observan a 1434 y 1365 cm^{-1} , respectivamente.

6.6.2. Espectrometría de masas del (27)

En la figura 6.34, se presenta la espectrometría de masas del compuesto (27), en donde se observa que el pico base corresponde al ión molecular del compuesto (349 m/z , 100%). Otros picos relevantes son 334 m/z (73.52 %), 307 m/z (21.02 %) y 271 m/z (77.56 %).

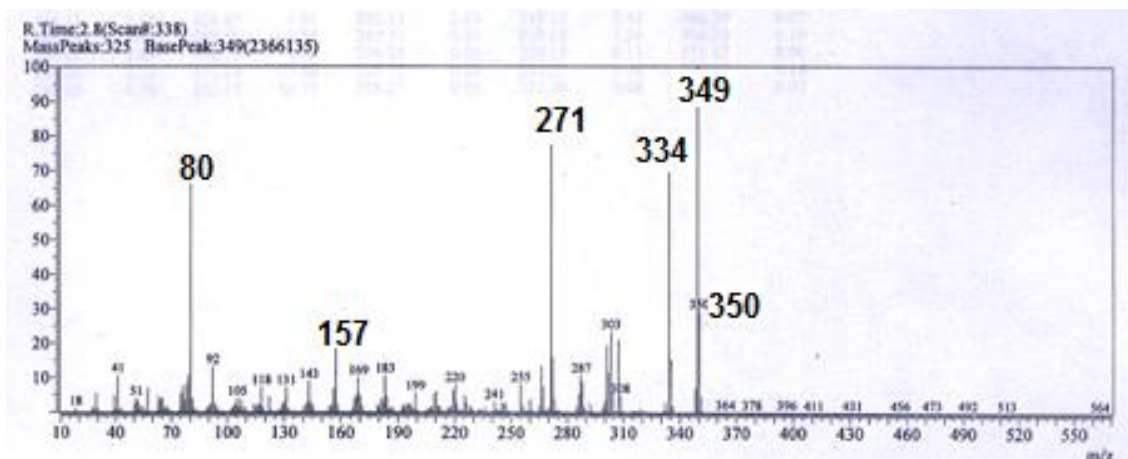


Figura 6.34. Espectrometría de masas del compuesto (27)

6.5.3. RMN del compuesto (27)

6.5.3.1. RMN ^1H del compuesto (27)

En la figura 6.35, se muestra el espectro RMN ^1H del compuesto (27), en donde se observan 11 señales. Las cuales se asignan con relación al esquema 6.7: a 1.41 ppm (s, 9H), asignada a los protones del grupo *ter*butilo; a 6.44 ppm (s, 1H), asignada al próton H-4; a 7.42 ppm, (m, 1H) asignado al próton H-18; a 7.64 ppm, (t, 1H), asignada al próton H-12; a 7.86 ppm (t, 1H), asignada al próton H-17; a 8.16 ppm (dd, 1H), asignado al protón H-11; a 8.24 ppm (d, 1 H), asignada a H-16; a 8.28 ppm (d, 1 H), asignada a H-13; a 8.73 ppm (d, 1 H), asignado al próton H-19; a 8.82 ppm (s, 1H), asignada al protón H-14; a 8.98 ppm (t, 1H), asignada al próton H-9.

Las ampliaciones de los espectros de RMN, así como los espectros HSQC y COSY, se presentan en el anexo 7.

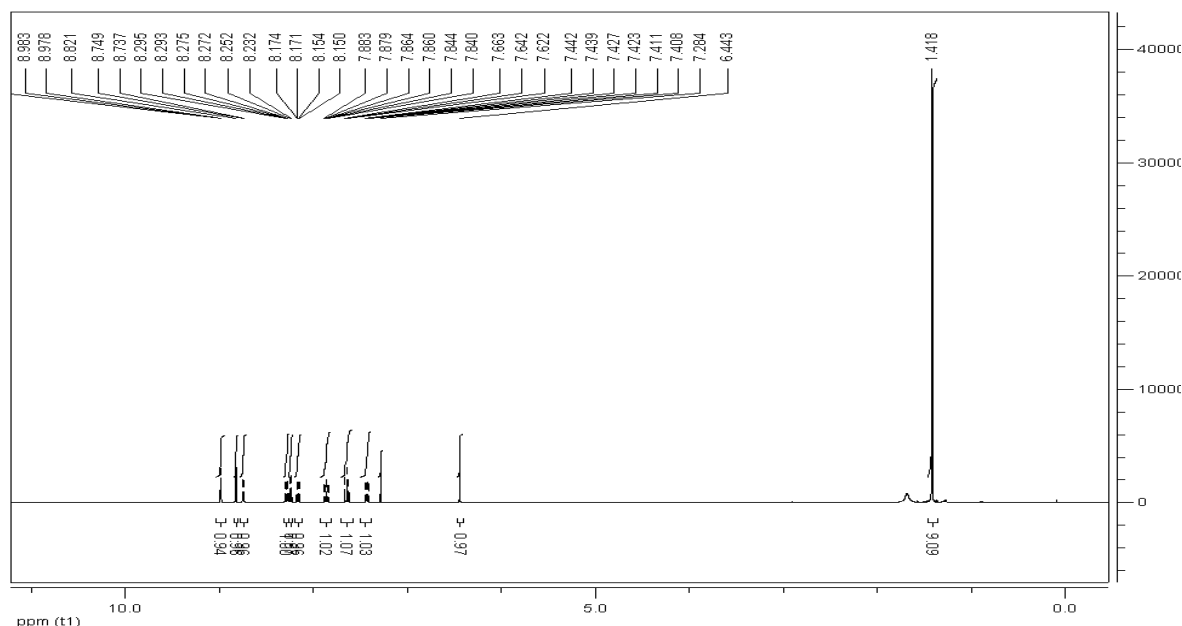


Figura 6.35. Espectro RMN ^1H del compuesto (**27**), en CDCl_3

6.6.3.2. RMN ^{13}C del compuesto (**27**)

En la figura 6.36, se muestra el espectro RMN ^{13}C del compuesto (**23**), en donde se observan 17 señales, las cuales se asignan de la siguiente manera: a 30.25 ppm, asignada los carbonos CH_3 del *ter*butilo; a 32.66 (Cq) asignada al C-6; a 91.88 ppm asignada al C-4, a 118.48 ppm asignada al carbono C-9; a 120.50 ppm asignada al carbono C-11; a 128.98 ppm asignada al carbono C-13; a 129.43 ppm asignada al carbono C-12; a 140.64 ppm asignada al carbono C-8; a 148.31 ppm asignada al carbono C-5, a 149.67 ppm asignada al carbono C-10, a 149.90 ppm asignada al carbono C-19, a 154.13 ppm asignada al carbono C-3; a 161.25 ppm asignada al carbono C-14, a 163.43 ppm asignada al carbono C-15.

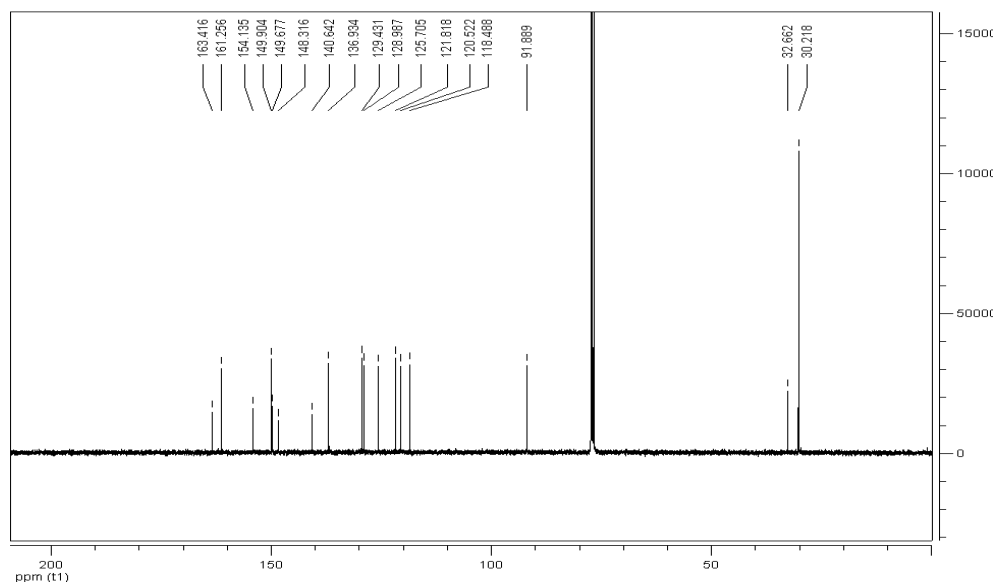


Figura 6.36. Espectro RMN ^{13}C del compuesto (**27**), en CDCl_3

6.6.3.3. Espectro DEPT del compuesto (**27**),

La figura 6.37, muestra el espectro DEPT del compuesto (**27**), en donde se observan 11 señales.

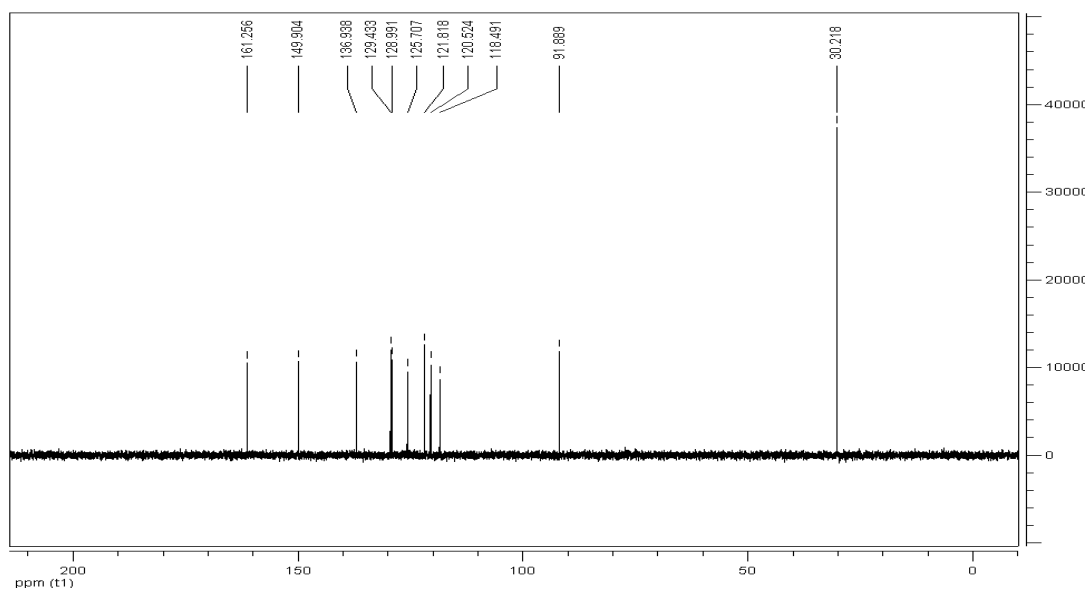
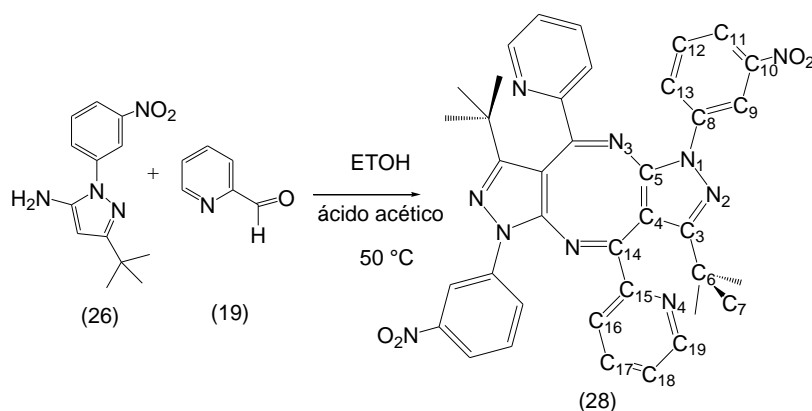


Figura 6.37. DEPT del compuesto (**27**), en CDCl_3

El análisis elemental, el espectro de masas, y los datos de los espectros de rmn, permiten, concluir que se ha obtenido la imina (27).

6.7. Síntesis de (3,8-dimetil-1,6-bis(3-nitrofenil)-4,9-dipiridin-2-il-1,6-dihidrodipirazolo[3,4-*b*:3',4'-*f*][1,5]diazocina. (28)



Esquema 6.8. Síntesis del compuesto (28)

La síntesis se realizó en forma similar a la del compuesto (20). Utilizando, 0.2857 g (1.099 mmol) de (26) y 0.1180 g (1.103 mmol) de (19), 1 mL de ácido acético. Después de 30 minutos de reacción se observa la formación del compuesto (27), la reacción continua y después de dos horas de reacción se observa la presencia de (28), la reacción se deja por 12 horas hasta la completa desaparición de la imina (27). La solución se rotaevapora a sequedad y se adiciona metanol, precipitando la imina y el filtrado se rotaevapora, se obtuvo un sólido amarillo oscuro que pesó 0.2885 g para un rendimiento del 75.6 %. Punto de fusión 103.1-104.4 °C. Análisis elemental calculado %C, 65.69; % H, 4.93; % N, 20.16. Experimental %C, 65.72; % H, 4.88; % N, 20.23. Para la formula molecular $C_{38}H_{34}N_{10}O_4$.

6.7.1 IR del compuesto (28)

La figura 6.40, muestra el espectro IR del compuesto (28), en donde se observan las vibraciones de estiramiento =C-H típica de los anillos piridínicos a 3128 y 3093 cm^{-1} , además se observa la vibración de estiramiento del =C-H, perteneciente al anillo bencénico a 3051 cm^{-1} .

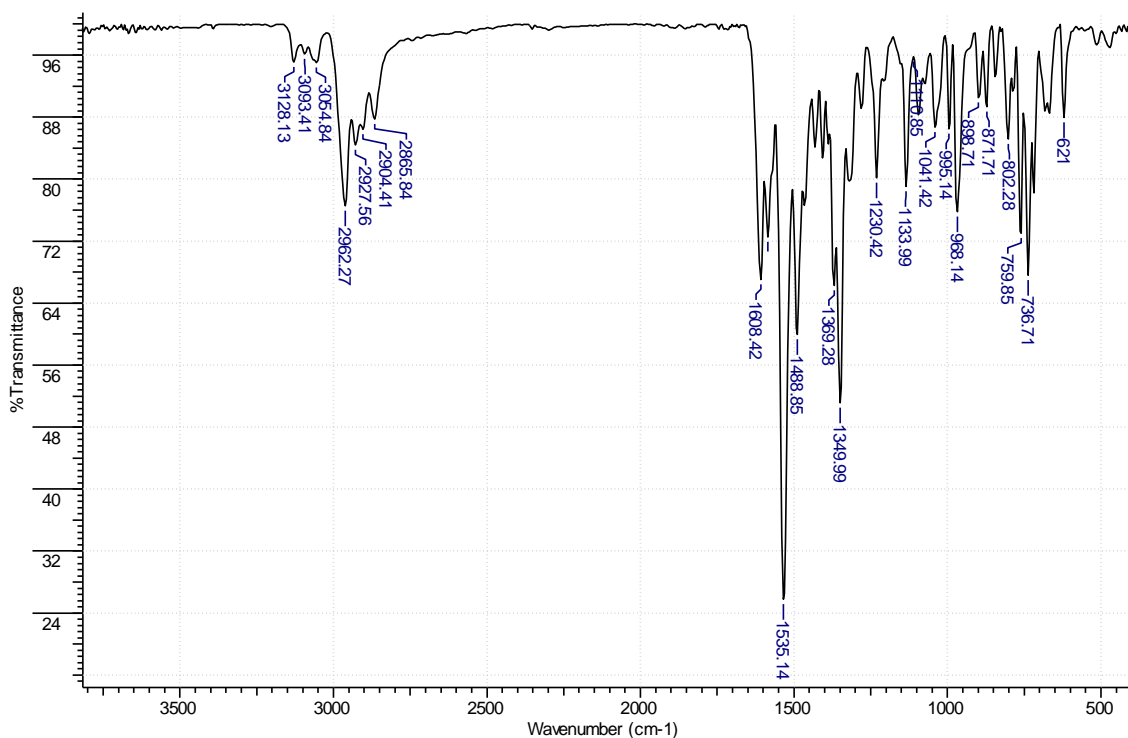


Figura 6.38. IR del compuesto **(28)**, en pastilla de KBr.

Las vibraciones de estiramiento asimétrico y simétrico de los enlaces C-H de los metilos, se observan 2962 y 2865 cm^{-1} , respectivamente. Las vibraciones de estiramiento de los enlaces C=C y C=N del anillo de la piridina y del anillo bencénico se observan a 1608, 1585, 1488 y 1407 cm^{-1} . Las vibraciones de estiramiento asimétrico y simétrico de los enlaces N=O, se observan 1535 y 1349 cm^{-1} , respectivamente.

6.7.2. Espectrometría de masas del compuesto **(28)**

La figura 6. 39, muestra el espectro de masas del compuesto **(28)**, en donde el ión molecular corresponde al pico base 694 m/z (100 %), además se observa el ión $m+1$, 695 m/z (48.76 %).

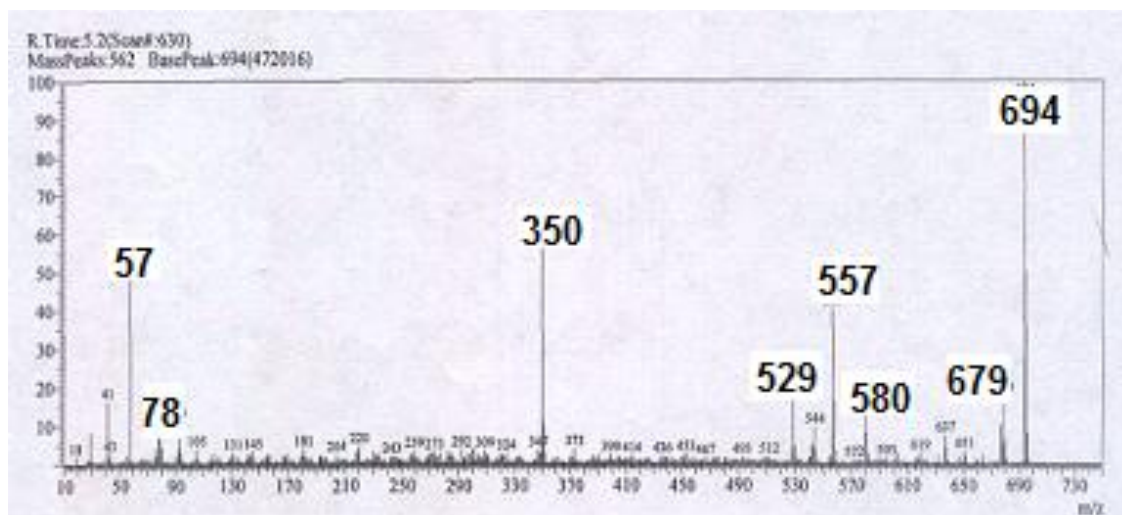


Figura 6. 39. Espectrometría de masas del compuesto (28)

6.7.3. RMN del compuesto (28)

6.7.3.1. RMN ^1H del compuesto (28)

En la figura 6.40, se muestra el espectro RMN ^1H del compuesto (28), en donde se observan 8 señales. Las cuales se asignan con relación al esquema 6.8: a 1.02 ppm (s, 18H), asignada a los protones de los grupos *ter*butilo; a 7.42 ppm, (m, 2H) asignada a los protones H-18; a 7.68 ppm, (t, 2H), asignada a los protones H-12; a 7.88 ppm (t, 2H), asignada a los protones H-17; a 8.12 ppm (d, 2H), asignada a los protones H-11; a 8.35 ppm (m, 4 H), asignadas a los protones H-13 y H-16; a 8.68 ppm (d, 2 H), asignadas a los protones H-19; a 8.88 ppm (s, 2H), asignadas a los protones H-9. En el anexo 8, se muestran las ampliaciones y los espectros bidimensionales.

6.7.3.2. RMN ^{13}C del compuesto (28)

En la figura 6.41, se muestra el espectro RMN ^{13}C del compuesto (28), en donde se observan 17 señales.

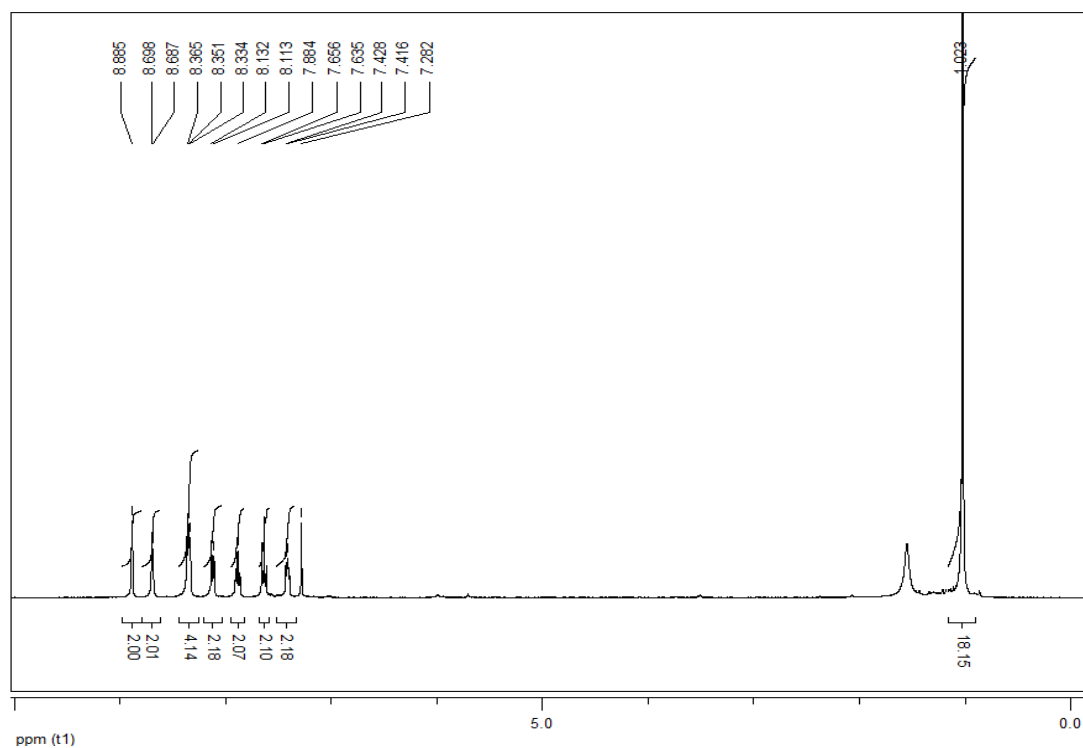


Figura 6.40. Espectro RMN ¹H de la 3-NO₂-pzolDioxocina, **(28)**, en CDCl₃

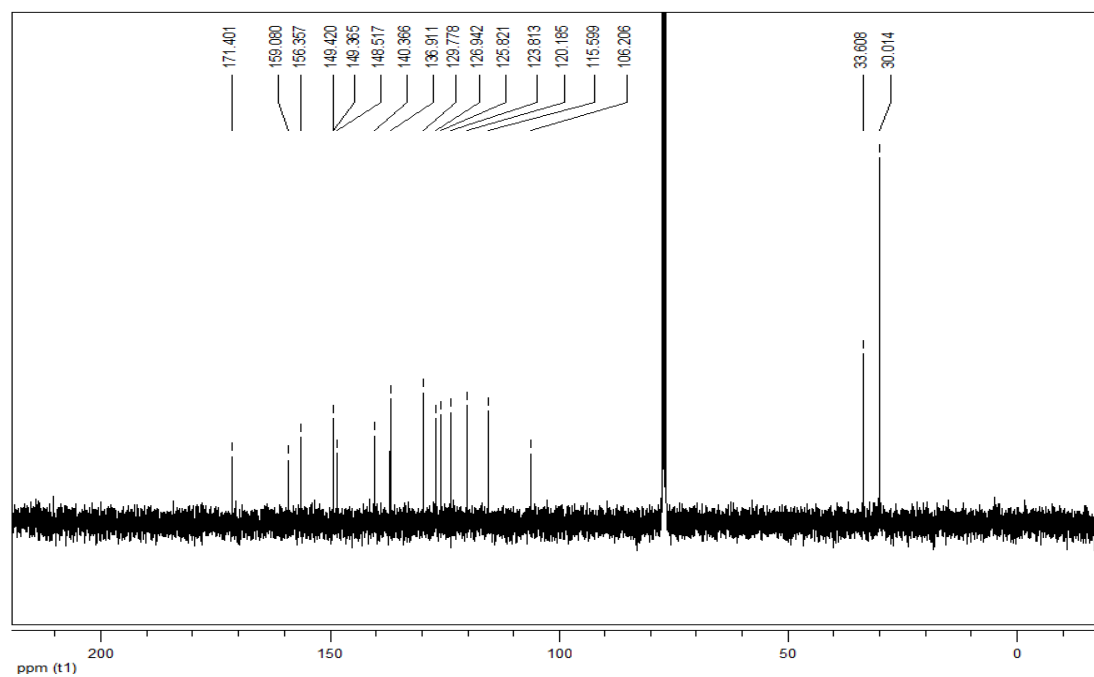


Figura 6.41. Espectro RMN ¹³C del compuesto **(28)**, en CDCl₃

6.7.3.3. DEPT del compuesto (28)

El espectro DEPT del compuesto (28), presenta nueve señales, confirmando la formación de la diazocina (ver figura 6.42).

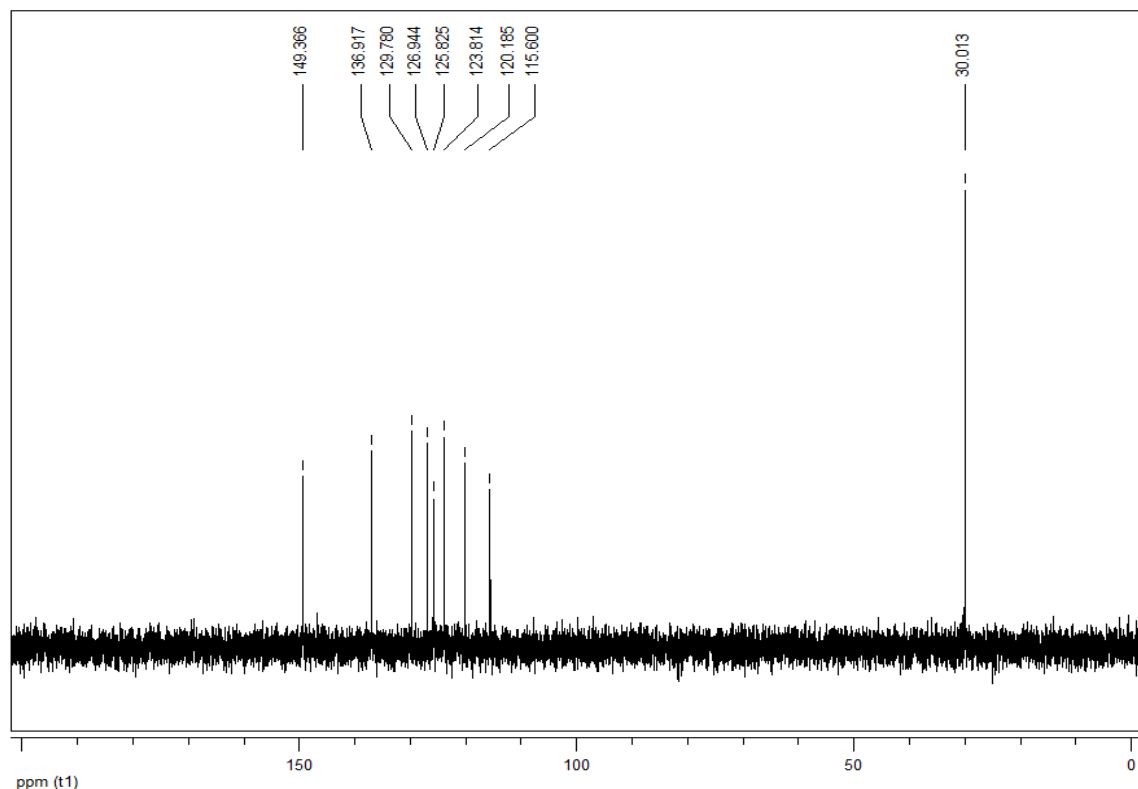


Figura 6.42. DEPT del compuesto (28), en CDCl_3 .

Con los espectros de ^{13}C , DEPT y bidimensionales, se asignan las señales de cada uno de los carbonos, así: a 30.01 ppm, asignada los carbonos CH_3 del *ter*butilo; a 33.60 (Cq) asignada al C-6; a 106.20 ppm asignada al C-4, a 115.59 ppm asignada al carbono C-9; a 120.18 ppm asignada al carbono C-11; a 123.81 ppm asignada al carbono C-13; a 125.82 ppm asignada a C-8; a 126.94 ppm asignada a C-16; a 129.77 ppm asignada al carbono C-12; a 136.91 ppm asignada a C-17; a 140.36 ppm asignada al carbono C-8; a 148.51 ppm asignada al carbono C-5; a 149.35 ppm asignada al carbono C-19; a 149.42 ppm asignada al carbono C-10; a 156.35 ppm asignada al carbono C-15; a 159.03 ppm asignada al carbono C-3; a 171.40 ppm asignada al carbono C-14.

La figura 6.43, muestra la estructura optimizada, del compuesto **(28)**, usando las mismas condiciones utilizadas en el cálculo del derivado pirazólico de la diaxocina, con GAUSSIAN 03, en donde el anillo de ocho miembros, no es planar.

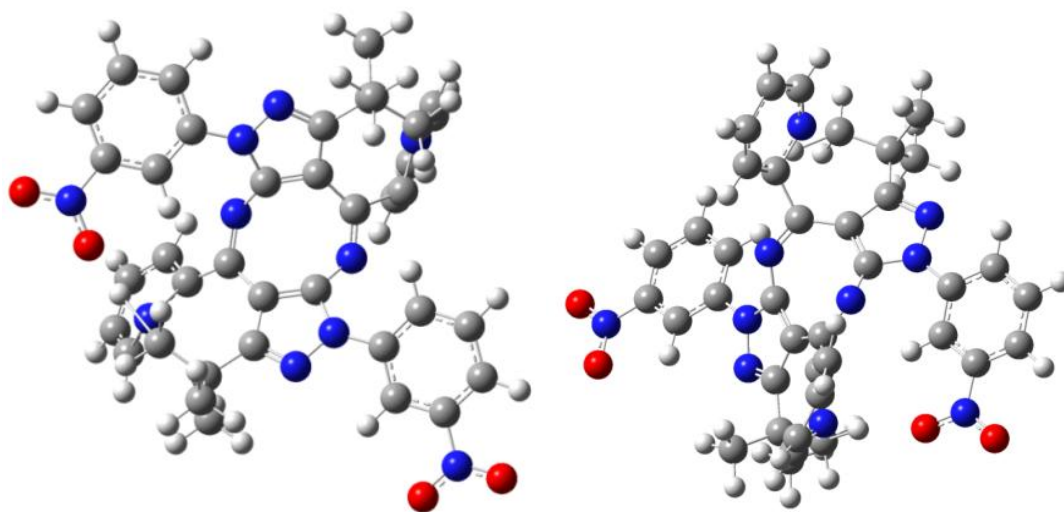


Figura 6.43. Estructura del compuesto **(28)**, usando DFT

6.8. CONCLUSIONES

Los estudios de la síntesis de compuestos derivados del aminopirazol, con el 2-piridincarboxaldehído, tendientes a conducir a bases de Schiff, permiten concluir, que en ácido acético, da lugar a la formación del derivado pirazólico de la diaxocina, cuyo intermediario precursor de la reacción es la imina. Esto se comprobó al utilizar la 3-nitrofenil-5-amino-3-*ter*butilpirazol, en donde inicialmente, se forma la imina (*Z*)-*N*-benziliden-3-*ter*t-butil-1-(3-nitrofenil)-1*H*-pirazol-5-amina), se considera que es debido a que el grupo nitro disminuye la reactividad, al ser un grupo desactivador fuerte, así en primera instancia se forma la imina y esta en ácido acético se dimeriza, para dar formación a la diaxocina (3,8-di-*ter*t-butil-1,6-bis(3-nitrofenil)-4,9-dipiridin-2-il-1,6-dihidrodipirazolo[3,4-*b*:3',4'-*f*][1,5]diazocina).

Cuando se realiza la reacción de condensación entre 3-fenil-5-amino-3-*ter*butilpirazol y 2-piridincarboxaldehído, en ausencia de ácido acético, se obtuvo dos derivados pirazólicos de

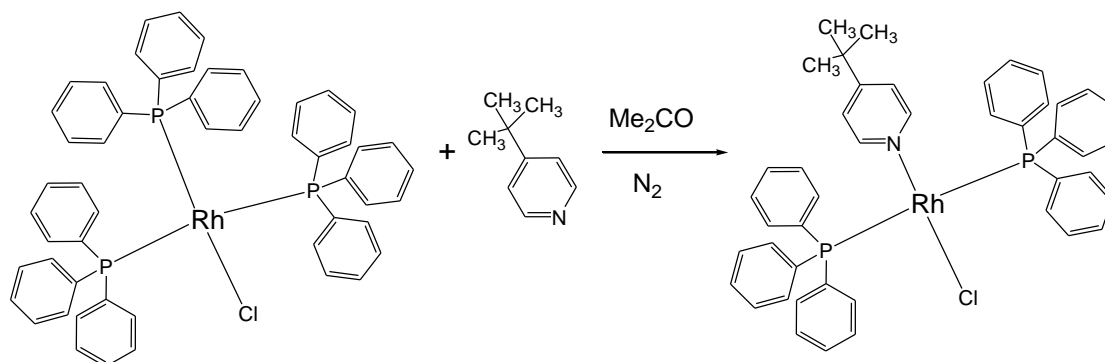
la pirimidina, con colores diferentes (blanco y amarillo), con propiedades similares (punto de fusión, IR; RMN y espectrometría de masas), los estudios de difracción de rayos X, muestran que los dos compuestos presentan la misma estructura molecular, pero poseen estructuras cristalinas diferentes, es decir es un compuesto que presenta polimorfismo, así en la síntesis se genera el compuesto 3-*tert*-butil-5-(3-*tert*-butil-1-fenil-1*H*-pirazol-5-il)-1,4-difenil-6-(piridin-2-il)-4,5,6,7-tetrahidro-1*H*-pirazolo[3,4-*d*]pirimidina). Pero cuando se utiliza como precursor el compuesto 3-nitrofenil-5-amino-3-*ter*butilpirazol, se forma exclusivamente la imina.

BIBLIOGRAFÍA

- 1.(a) A. Kundu, , N. A. Shakil, D. B. Saxena, J. Kumar, S. Walia, *J. Environm. Sci. Health, Part B*, 44, (2009), 428–434; (b) P. G. More, R. B. Bhalvankar S. C. Pattar,. *J. Indian Chem. Soc.*, 78, (2001), 474–475.
2. L. Vargas, V. Kouznetsov, *J. Heterocyclic Chem.*, 45, (2008), 927–930.
3. V. Kouznetsov, *Tetrahedron*, 65, (2009), 2721–2750.
4. Datos no publicados.
5. (a) J. Quiroga, J. Portilla, J., R. Abonia, B. Insuasty, M.; Nogueras, J.; Cobo, *Tetrahedron Lett.*, 49, (2008), 6254–6256; (b) R. Abonia, E. Rengifo, J. Quiroga, J.; B. Insuasty, J. Cobo, M. Nogueras, *Tetrahedron*, 60, (2004), 8839–8843.
6. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, T.A. Keith, G.A. Petersson, J.A. Montgomery, K. Raghavachari, M.A. Al-Laham, V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, J.B. Foresman, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C.Y. Peng, P.Y. Ayala, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, E.S. Replogle, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, J.S. Binkley, D.J. Defrees, J. Baker, J.P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J.A. Pople, GAUSSIAN 98; Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998.
7. C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B*, 37, (1988), 785.
8. P.J. Hay, W.R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 82, (1985), 270.

7. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE RODIO

7.1 Síntesis y caracterización del complejo *trans*-[RhCl(4-*tbpy*)(PPh₃)₂]



Esquema 7.1. Síntesis de *trans*- [RhCl(4-*tbpy*)(PPh₃)₂]

Se pesó 0.1012 g (0.109 mmoles) de RhCl(PPh₃)₃ y se adicionó a un balón de 50 mL el cual contiene 10 mL de acetona previamente se desgasificó con Nitrógeno gaseoso, la solución se dejó en agitación magnética por dos minutos luego se adicionó 0.042 g (0.438 mmoles) de 4-*tbpy*. La reacción se mantiene en agitación hasta la solución pasa de un color rojo a amarillo-café (15 minutos), el sólido formado, se filtró al vacío y se lavó con acetona y hexano, el rendimiento de la reacción es del 82%, con respecto al precursor de rodio. Análisis elemental calculado C, 67.71; H, 5.39; N, 1.75, experimental C, 67.68; H, 5.32; N, 1.71. Para la fórmula molecular RhClC₄₅H₄₃NP₂

7.1.1. IR del complejo *trans*- [RhCl(4-*tbpy*)(PPh₃)₂]

El espectro del complejo presenta las frecuencias vibracionales de los grupos PPh₃ y de la 4-*tbpy*, por ejemplo las bandas a 3074, 3050 y 3020 cm⁻¹, son asignadas a las vibraciones de los enlaces =C-H. Los estiramientos asimétricos y simétricos de los enlaces C-H de los metilos del ligante 4-*tbpy* se presentan a 2962 y 2869 cm⁻¹ respectivamente.

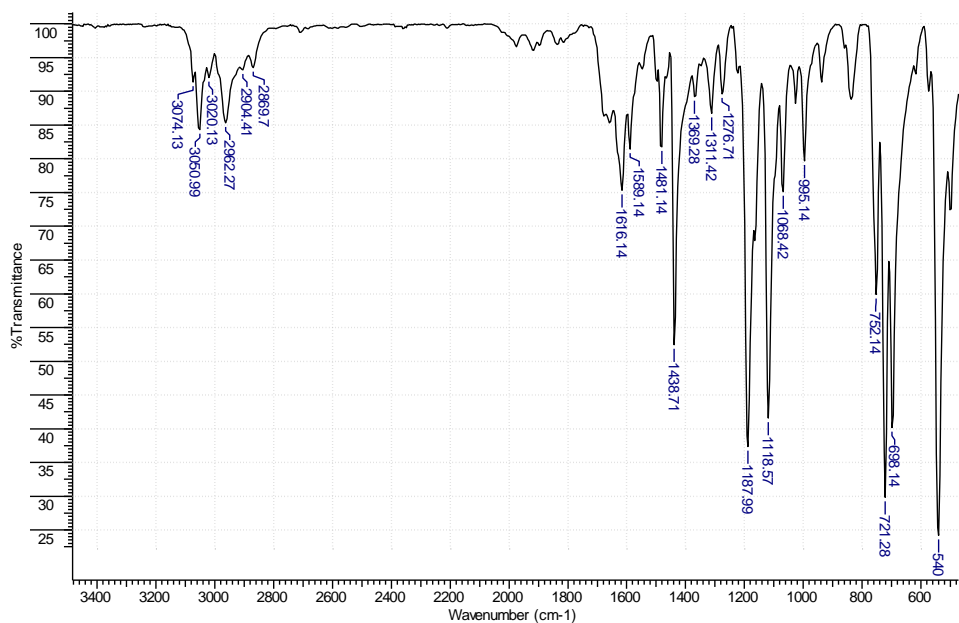


Figura 7.1. Espectro IR del complejo $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(4\text{-tbpy})]$, en pastilla de KBr.

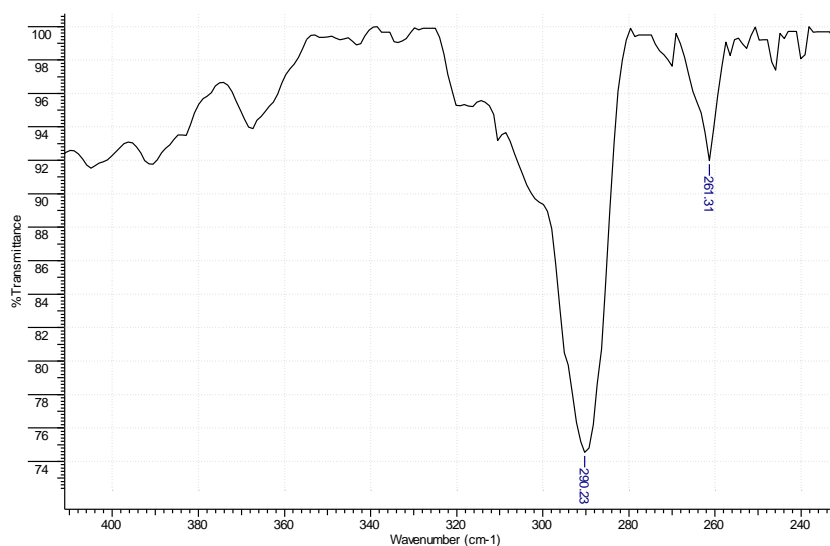


Figura 7.2. Espectro IR de $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(4\text{-tbpy})]$, región de $330\text{-}230\text{ cm}^{-1}$, en KBr.

La figura 7.2, muestra el espectro IR en la región de bajas frecuencias, del complejo $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(4\text{-tbpy})$, en donde se observa la vibración de estiramiento, característica Rh-Cl a 290 cm^{-1} [1]. La vibración de estiramiento Rh-N es observada a 261 cm^{-1} [1.b] y la vibración

de estiramiento Rh-P a 513 cm^{-1} , mientras que en el complejo precursor $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ es observada a 509 cm^{-1} [2].

7.1.2. RMN del complejo *trans*- $[\text{RhCl}(4\text{-tbp})_2(\text{PPh}_3)_2]$

7.1.2.1. RMN ^{31}P del complejo *trans*- $[\text{RhCl}(4\text{-tbp})_2(\text{PPh}_3)_2]$

El espectro de RMN ^{31}P del complejo presenta un doblete a 34.1 ppm, con una constante de acoplamiento $J_{\text{Rh-P}} = 126.5\text{ Hz}$, ver figura 7.3. Lo anterior es consistente con fosfinas en una configuración *trans* [1].

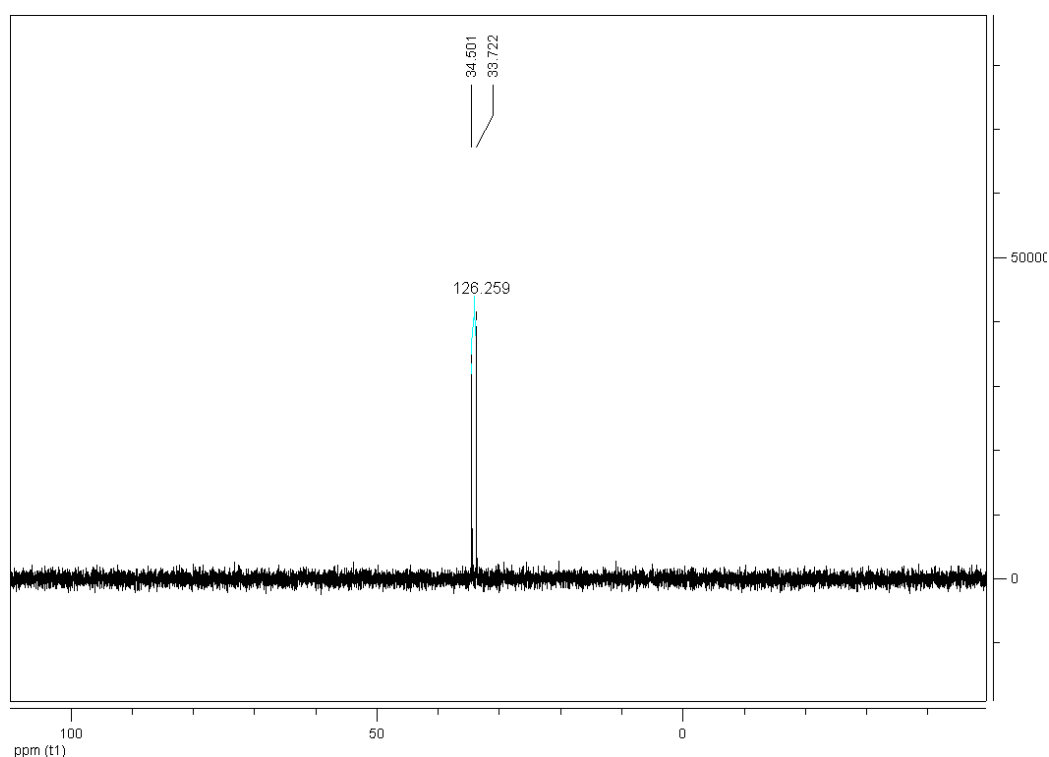


Figura 7.3. Espectro RMN ^{31}P del complejo $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(4\text{-tbp})]$, en CDCl_3

7.1.2.2. RMN ^1H del complejo *trans*- $[\text{RhCl}(4\text{-tbp})_2(\text{PPh}_3)_2]$

La figura 7.4 muestra el espectro RMN ^1H de *trans*- $[\text{RhCl}(4\text{-tbp})_2(\text{PPh}_3)_2]$, en donde se tienen las siguientes señales: a 1.25 ppm (s, 9H) asignada a los protones del *ter*butilo; a 6.09

ppm [7.17 ppm], (d, $J = 6.09$ Hz, 2H) asignadas a los protones H-3 y H-5 de 4-*tbpy*, entre 7.60 y 7.20 ppm (m, 30H) asignada a los protones de las PPh_3 , a 8.60 ppm [8.50 ppm] (d, $J = 6.07$ Hz, 2H) asignados a los protones H-2 y H-6 de 4-*tbpy*. Entre corchetes, se presentan los valores del ligante libre.

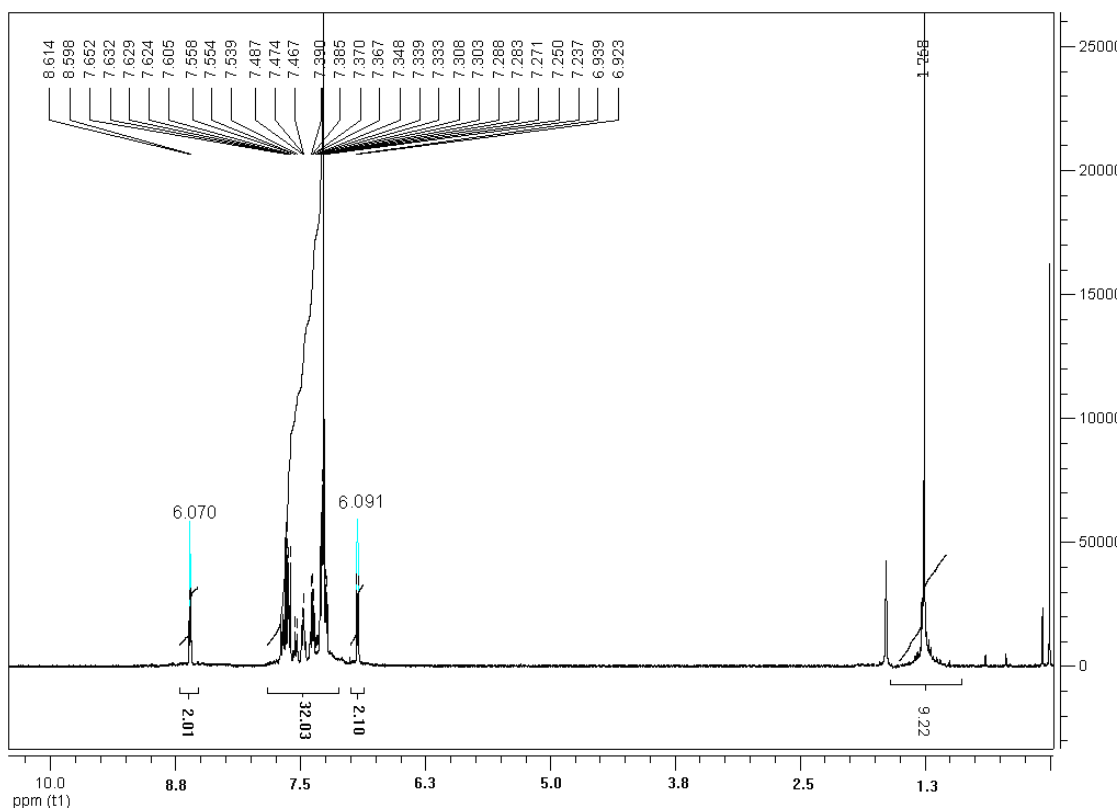


Figura 7.4. Espectro ${}^1\text{H}$ del complejo $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(4\text{-}tbpy)]$, solvente CDCl_3

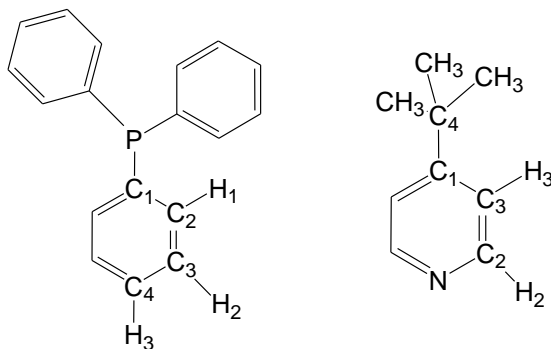


Figura 7.5. Estructuras de la PPh_3 y 4-*tbpy*

7.1.2.3. RMN ^{13}C del complejo *trans*-[RhCl(4-*tbpy*)(PPh₃)₂]

En la figura 7.6, se presenta el espectro de RMN ^{13}C , del complejo RhCl(PPh₃)₂(4-*tbpy*), en el cual se observan 11 señales, las cuales han sufrido un determinado desplazamiento químico con respecto a los ligantes libres, a 30.50 ppm, asignada a los CH₃ de 4-*tbpy*, a 34.76 ppm asignada a C_q, del *ter*butilo, a 120.72 ppm asignada a C₃ de 4-*tbpy*, a 127.5-127.65 ppm asignada a C₃ y C₃' de PPh₃, a 130.15 ppm, asignada a C₄ de PPh₃, a 132.14 - 132.04 ppm, asignada a C₂ y C₂' de PPh₃, a 134.66 ppm, asignada C₁ de PPh₃, a 149.61 ppm, asignada a C₂ de 4-*tbpy*, a 163.89 ppm, asignada a C₄ de la 4-*tbpy*.

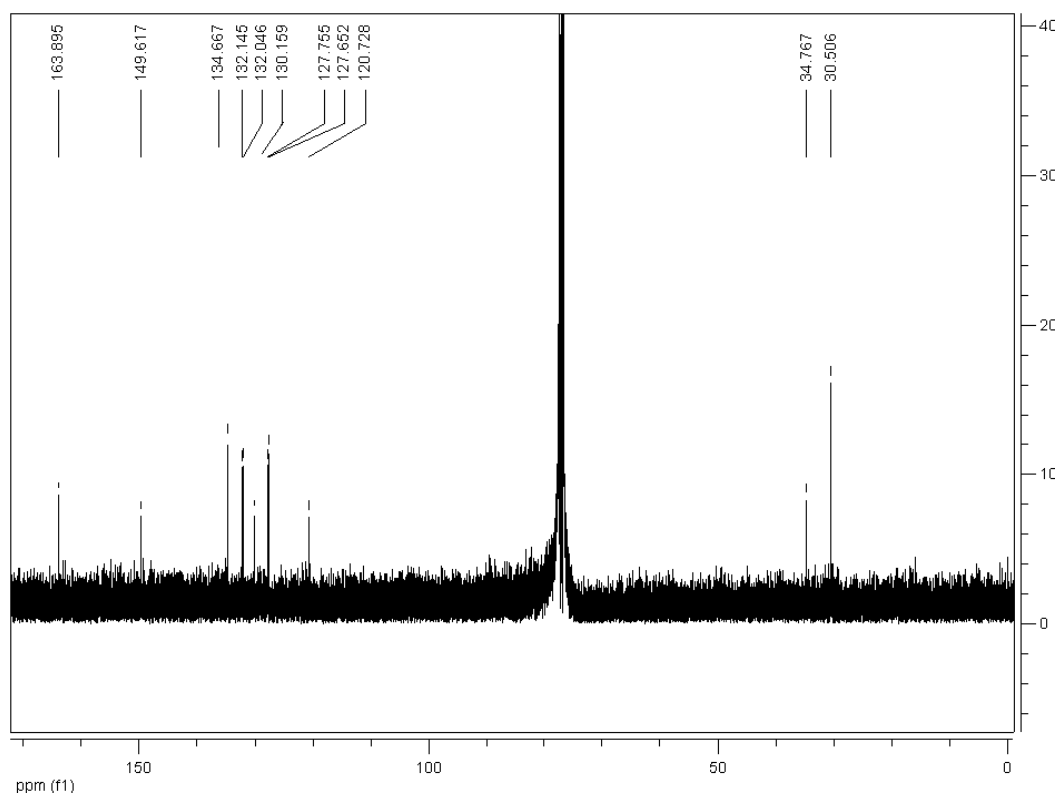


Figura 7.6. Espectro rmn ^{13}C del complejo [RhCl(PPh₃)₂(4-*tbpy*)], en CDCl₃

El análisis elemental del complejo indica que hay una relación 1:1 entre el rodio y la 4-*tbpy* y una relación 1:2 con la PPh₃. El espectro ^{31}P , indica que las fosfinas presentan el mismo ambiente químico y además no se acoplan, por lo tanto, están en una configuración *trans*, así el complejo posee una geometría cuadrado planar, como se observa en la figura 7.7.

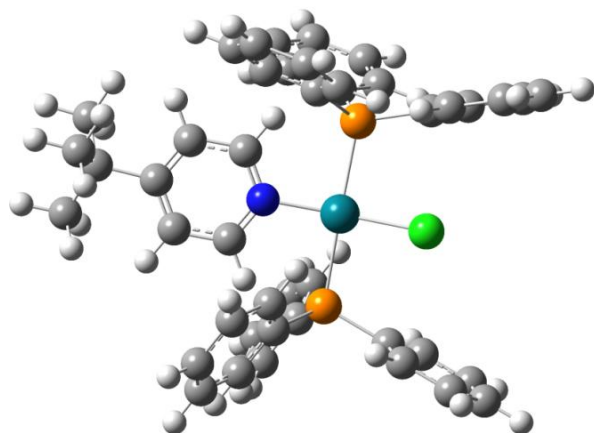
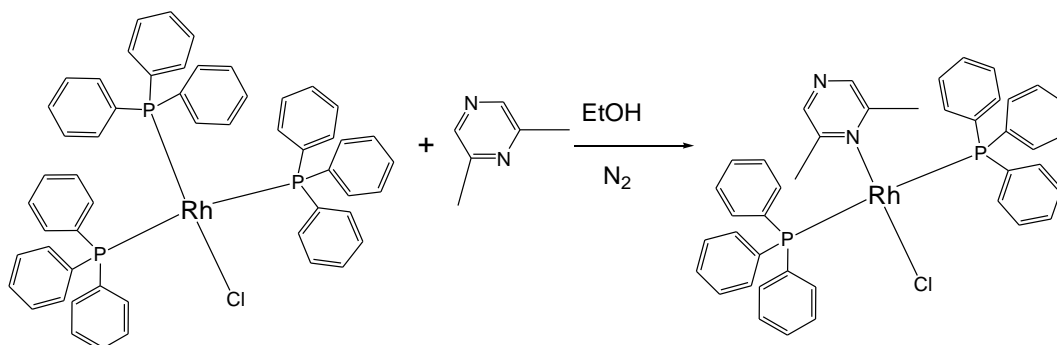


Figura 7.7. Estructura del complejo *trans*-[RhCl(PPh₃)₂(4-*tbpy*)], realizada con Gaussian 3
trans-cloro(4-*ter*butilpiridina)-*bis*-(trifenilfosfina)rodio(I)

7.2 Síntesis y caracterización del complejo *trans*-[RhCl(2,6-dmpz)(PPh₃)₂],



Esquema 7.2. Síntesis de *trans*-[RhCl(2,6-dmpz)(PPh₃)₂]

En un balón de 50 mL se adicionó 0.6453 g de PPh₃ (2.46 mmoles) en 20 mL de etanol, previamente desgasificado con nitrógeno gaseoso, se calentó hasta antes de la ebullición del solvente, hasta la completa disolución de la PPh₃, luego se adiciona 0.1232 g (0.594 mmoles) de tricloruro de rodio hidratado, la solución se deja en reflujo por 5 minutos, luego se adicionó 0.2566 g (2.37 mmoles) de 2,6-dmpz disuelta en 5 mL de etanol, la mezcla reaccionante se dejó en reflujo por 10 minutos, en atmósfera de nitrógeno, hasta la aparición de un sólido de color amarillo, el cual se filtró en caliente y se lavó con etanol y hexano, el sólido amarillo pesó 0.2108 g para un rendimiento del 78% con respecto a la sal de rodio.

Análisis elemental calculado C, 65.45; H, 4.93; N, 3.63%, experimental C, 65.83; H, 4.87; N, 3.74. Para la fórmula molecular $\text{RhClC}_{42}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{P}_2$

7.2.1. IR del complejo *trans*-[RhCl(2,6-dmpz)(PPh₃)₂]

El espectro IR del complejo presenta las frecuencias vibracionales de los grupos PPh₃ y 2,6-dmpz, mostrando la interacción con el metal, ver figura 7.8. En 3054 cm^{-1} , se observa la vibración de estiramiento de los enlaces C-H de los anillos bencénicos y anillo de la pirazina. Las bandas típicas de los anillos aromáticos monosustituídos son observadas a 752 y 694 cm^{-1} .

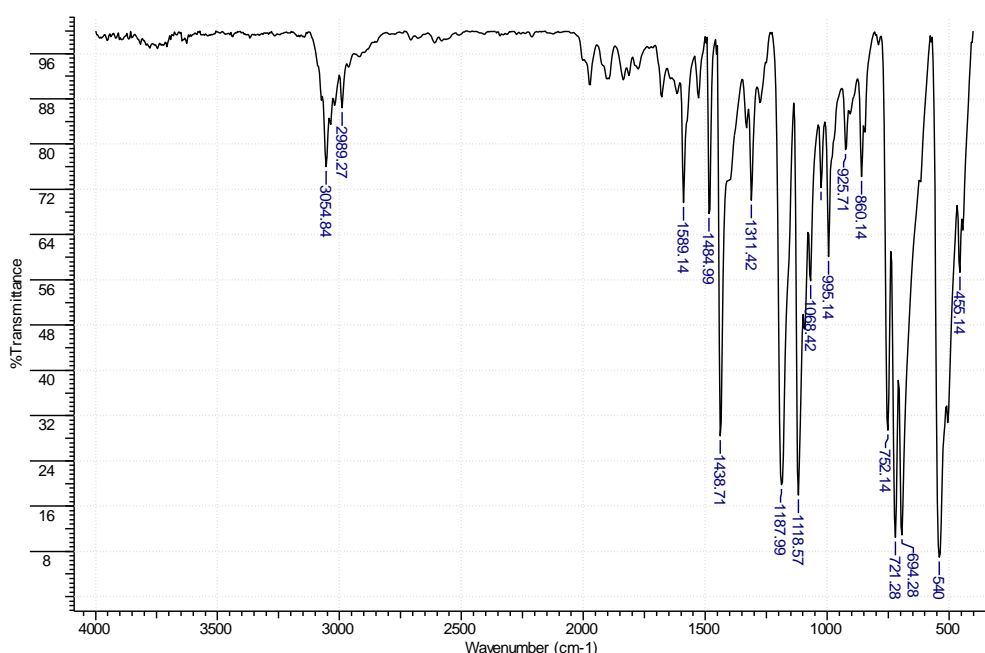


Figura 7.8. Espectro IR del complejo $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(2,6\text{-dmpz})]$, en pastilla de KBr

En la figura 7.9, se muestra el espectro IR a bajas frecuencias del complejo $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(2,6\text{-dmpz})$, en donde se observan las vibraciones características de los enlaces Rh-Cl (289 cm^{-1}), Rh-N (263 cm^{-1}) y Rh-P (483 cm^{-1}). Puesto que sólo se observa la vibración asimétrica del enlace Rh-P, se determina que las fosfinas se encuentran en una configuración *trans*.

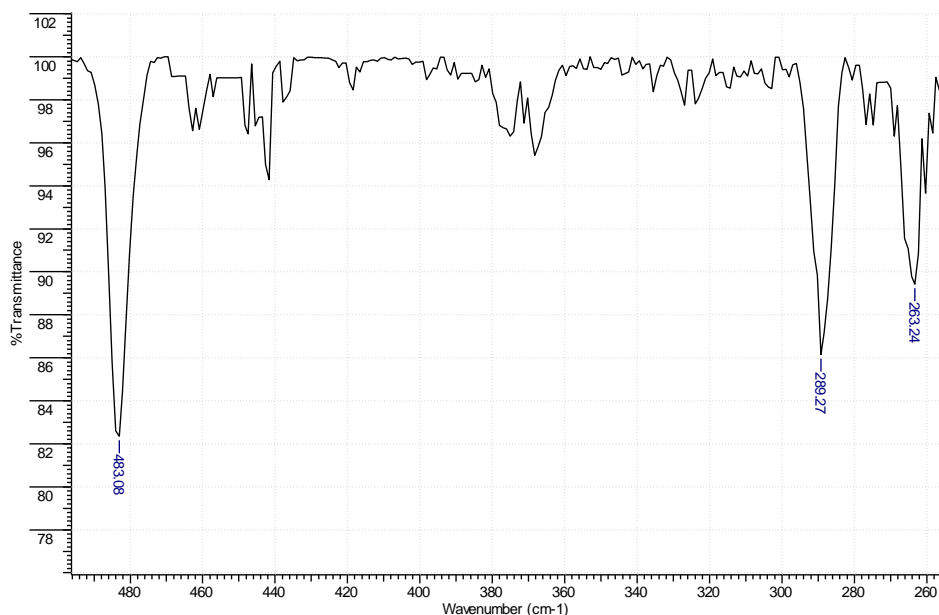


Figura 7.9. Espectro IR del complejo $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(2,6\text{-dmpz})]$, en pastilla de KBr

7.2.2. RMN del complejo *trans*- $[\text{RhCl}(2,6\text{-dmpz})(\text{PPh}_3)_2]$

7.2.2.1. RMN ^{31}P del complejo *trans*- $[\text{RhCl}(2,6\text{-dmpz})(\text{PPh}_3)_2]$

La figura 7.10 muestra el espectro de RMN ^{31}P del complejo, mostrando un doblete a 11.034 ppm, el cual presenta un desdoblamiento debido al acoplamiento del fósforo con el rodio. La constante de acoplamiento $J^2 \text{ Rh-P} = 96.53 \text{ Hz}$, consistente con fosfinas en una geometría cuadrado planar con una configuración *trans*.

7.2.2.2. RMN ^1H del complejo *trans*- $[\text{RhCl}(2,6\text{-dmpz})(\text{PPh}_3)_2]$

En la figura 7.11, se muestra el espectro de RMN ^1H del complejo $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(2,6\text{-dmpz})$ y los protones se asignan con relación a la estructura de los ligantes (ver figura 7.12 y figura 7.5), la asignación de las señales se da de la siguiente manera: a 1.938 ppm [2.52 ppm] (s, 6H), asignada a los CH_3 , de los metilos; entre 7.82 y 7.19 ppm (m, 30 H) asignadas a los protones de las PPh_3 , a 8.30 ppm [8.25 ppm] (s, 2H), asignada a los protones H-3 y H-5, de la pirazina. Entre corchetes se muestran los desplazamientos del ligante libre.

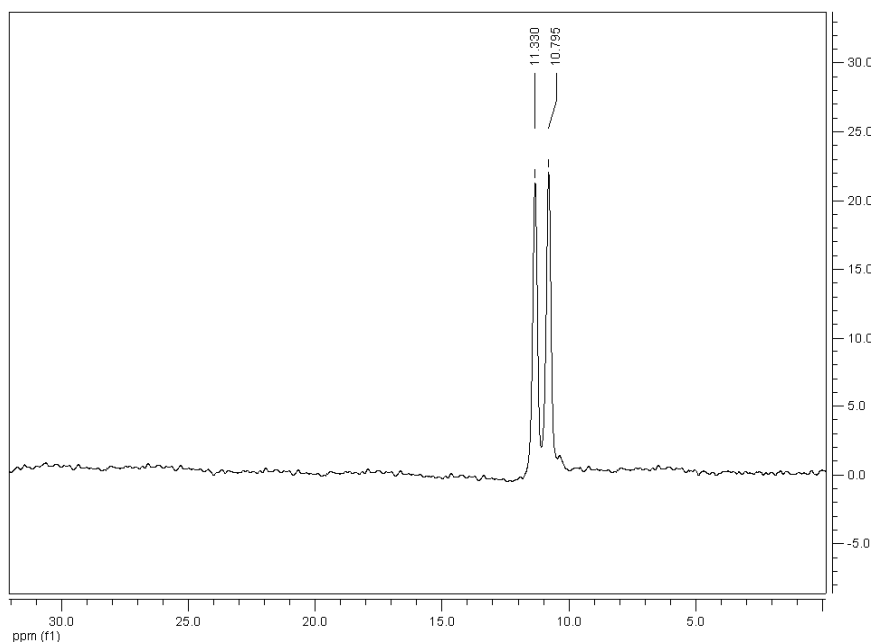


Figura 7.10. Espectro RMN ^{31}P del complejo $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(2,6\text{-dmpz})]$, en CDCl_3

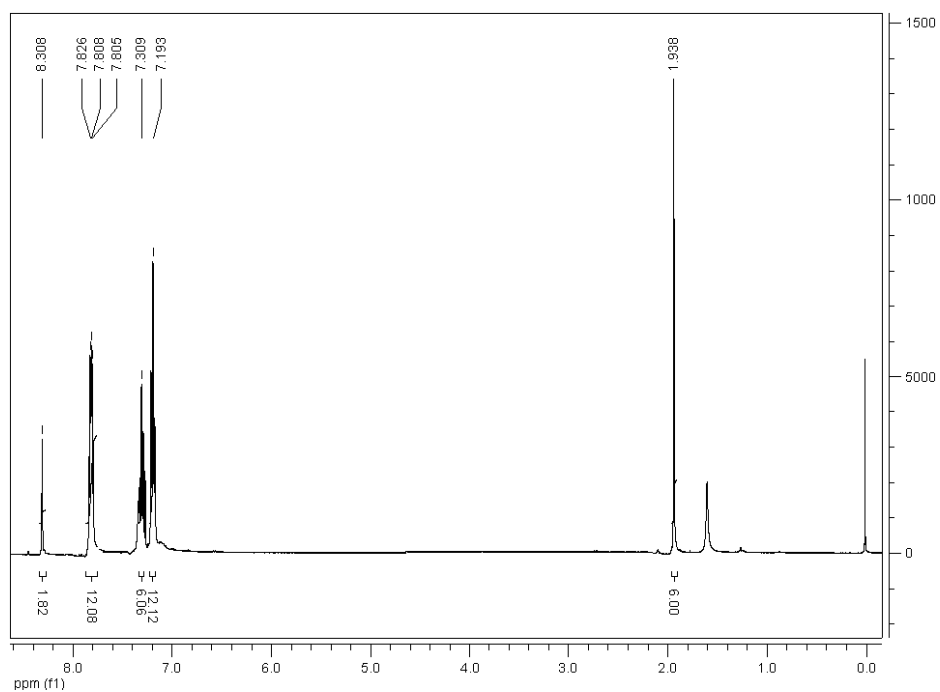


Figura 7.11. Espectro RMN ^1H de $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(2,6\text{-dmpz})]$, solvente CDCl_3

El ligante 2,6-dmpz puede coordinarse al metal a través del nitrógeno ubicado en la posición 1 de la 2,6-dmpz (N1), (ver figura 7.12) o en el nitrógeno ubicado en la posición 4

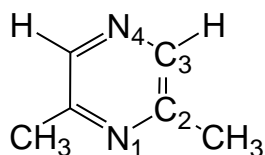


Figura 7.12. Estructura de la 2,6-dmpz



Figura 7.13. Posibles modos de coordinación del ligante 2,6-dmpz

Las estructuras en la figura 7.13, muestran las posibles formas de unión del ligando 2,6-dmpz, en donde el metal se puede unir a la 2,6-dmpz por el nitrógeno N1, este tipo de unión es favorecida por los factores electrónicos, ya que los metilos por efecto inductivo aumentan la densidad electrónica del nitrógeno haciéndolo un mejor donador σ de densidad electrónica. La otra forma que puede coordinarse el metal al ligante pirazina, es enlazándose al nitrógeno N4, esta estructura estaría favorecida por presentar menores impedimentos estéricos. Puesto que, el metal realiza transferencia de carga, aumentando la densidad electrónica de los protones ubicados en posición orto al nitrógeno directamente enlazado al metal, el desplazamiento a un mayor campo de los protones del grupo metilo (de 2.52 a 1.93 ppm en el complejo) indica que el metal esta unido al nitrógeno que tiene a los metilos ubicados en las posiciones 2 y 6, del anillo de la pirazina, además que no haya ningún cambio significativo en el desplazamiento químico de los protones ubicados en las posiciones 3 y 5 de la 2,6-dmpz (de 8.25 a 8.30 ppm), corrobora esta interpretación.

7.2.2.3. RMN ^{13}C del complejo *trans*- $[\text{RhCl}(2,6\text{-dmpz})(\text{PPh}_3)_2]$

En la figura 7.14, se presenta el espectro del complejo $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(2,6\text{-dmpz})]$, en donde se observan las siguiente señales: a 21.85 ppm asignada a los carbonos de los metilos; las señales a 127.42 y 127.47 son asignadas a los C-3 y C-3', de las PPh_3 ; a 134.09 ppm [137.3

ppm], asignada al carbono C-1 de PPh_3 , 144.02 ppm [141.12 ppm] asignada los carbonos C-3 y C-5 de la 2,6-dmpz; 129.98 ppm, asignada a C-4 de PPh_3 , 132.05 y 132.15, asignadas a C-2 y C-2' de PPh_3 , 152.64 ppm [152.73 ppm] C-2 y C-6 de 2,6-dmpz. Entre paréntesis algunas señales del ligante libre.

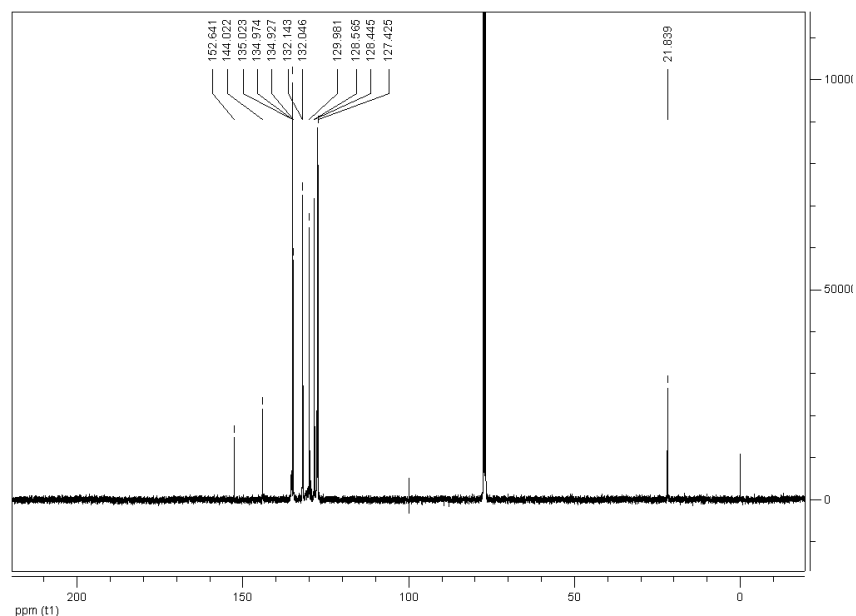


Figura 7.14. Espectro RMN ^{13}C del complejo $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(2,6\text{-dmpz})]$, en CDCl_3

Los datos espectroscópicos son consistentes con una geometría cuadrado planar en donde las trifenilfosfinas se encuentran en una configuración *trans* y el ligando 2,6-dmpz se enlaza al metal a través del nitrógeno que presenta a los metilos en posición adyacente. Por lo tanto, la estructura del complejo es *trans*-cloro(2,6-dmpz)*bis*(PPh_3)rodio(I), ver figura 7.15.

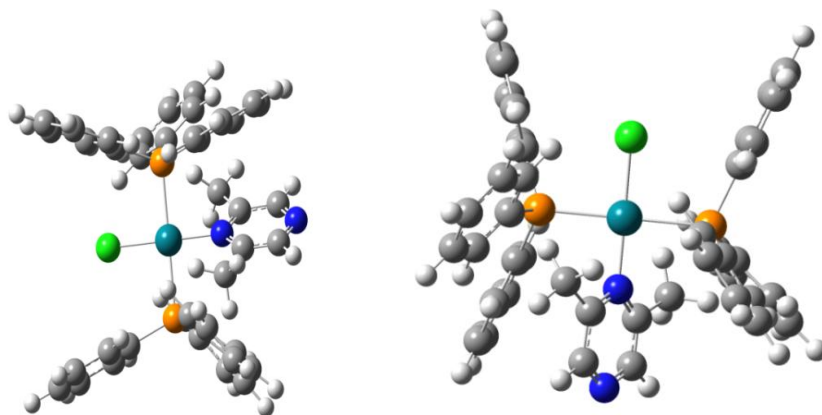
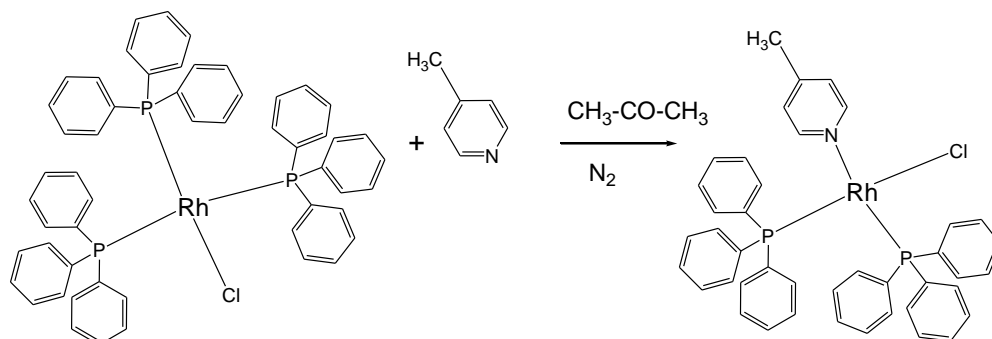


Figura 7.15. Estructura de *trans*- $[\text{RhCl}(2,6\text{-dmpz})(\text{PPh}_3)_2]$, optimizada con Gaussian 03

7.3. Síntesis de *cis*-cloro(4-metilpiridina)*bis*-(trifenilfosfina)rodio(I)



Esquema 7.3. Síntesis de *cis*-[RhCl(4-mpy)(PPh₃)₂]

La síntesis es similar a la realizada para el complejo [RhCl(4-*tbpy*)(PPh₃)₂], con 0.1018 g (0.110 mmoles) de RhCl(PPh₃)₃ y 0.0409 g (0.440 mmoles) de 4-mpy. La reacción se mantuvo en agitación magnética hasta que la solución pasó de un color rojo a amarillo-café (10 minutos), el rendimiento de la reacción fue del 93%. Análisis elemental calculado % C, 66.75; %H, 4.90; %N, 1.85, experimental %C, 65.93; %H, 4.68; %N 1.97. Para la fórmula molecular RhClC₄₂H₃₇NP₂.

7.3.1. IR del complejo *cis*-[RhCl(4-mpy)(PPh₃)₂]

El espectro IR del complejo presenta las frecuencias vibracionales de los grupos PPh₃ y de la 4-mpy, las cuales han sufrido desplazamientos a mayores frecuencias, (con respecto al ligante libre), mostrando la interacción con el metal, ver figura 7.16. Así las vibraciones de los enlaces C-H de los anillos aromáticos son observadas a 3052 cm⁻¹

En la figura 7.17, se muestra el espectro a bajas frecuencias del complejo [RhCl(PPh₃)₂(4-mpy)], en donde se observa la vibración del enlace Rh-Cl a 292 cm⁻¹, la vibración del enlace Rh-N a 263 cm⁻¹ y las vibraciones asimétrica y simétrica de los enlaces Rh-P, lo cual es consistente con fosfinas en una configuración *cis*.

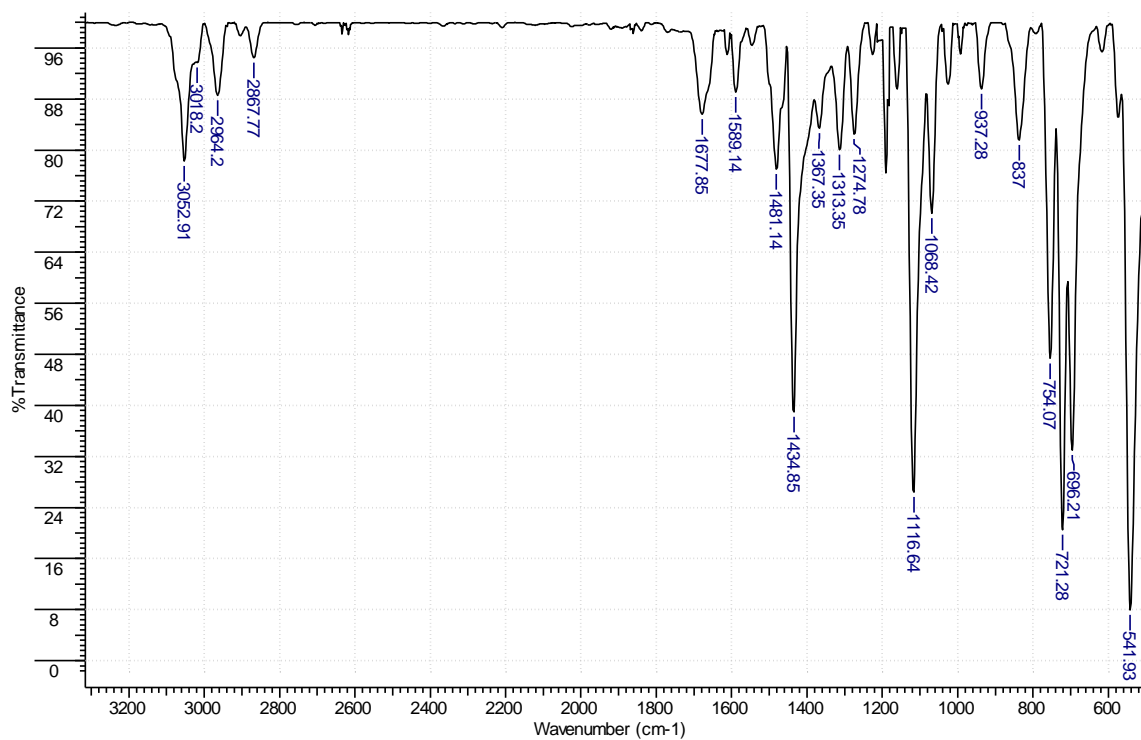


Figura 7.16. Espectro IR de $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(4\text{-mpy})]$, en pastilla de KBr.

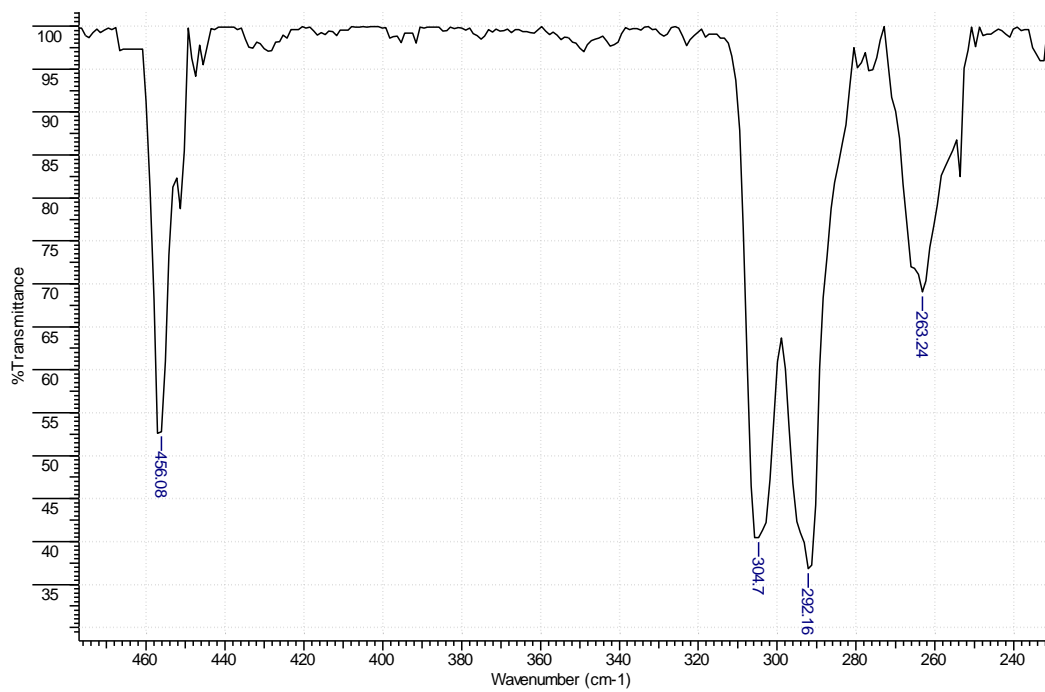


Figura 7.17. Espectro infrarrojo de $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(4\text{-mpy})]$, entre $470\text{--}240\text{ cm}^{-1}$.

7.3.2. RMN del complejo *cis*- [RhCl(4-mpy)(PPh₃)₂]

7.3.2.1. RMN ³¹P del complejo *cis*- [RhCl(4-mpy)(PPh₃)₂]

El espectro de RMN ³¹P del complejo presenta dos dobletes centrados en 30.52 y 30.36 ppm, con constantes de acoplamiento Rh-P de 150.57 Hz y constantes de acoplamiento P-P de 25.48 Hz, ver figuras 7.18 y 7.18.a. Lo anterior es consistente con fosfinas en una configuración *cis*, en una geometría cuadrado planar [2].

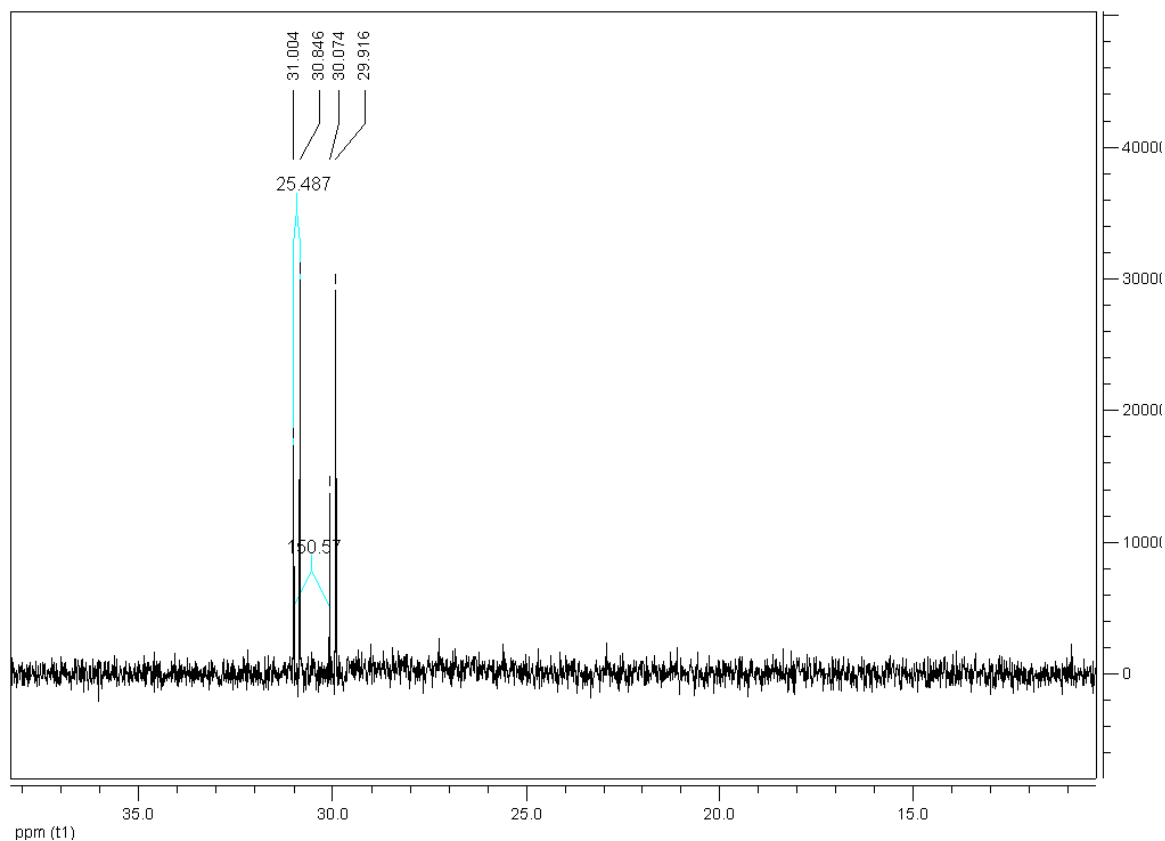


Figura 7.18. Espectro RMN ³¹P de [RhCl(PPh₃)₂(4-mpy)], solvente CDCl₃

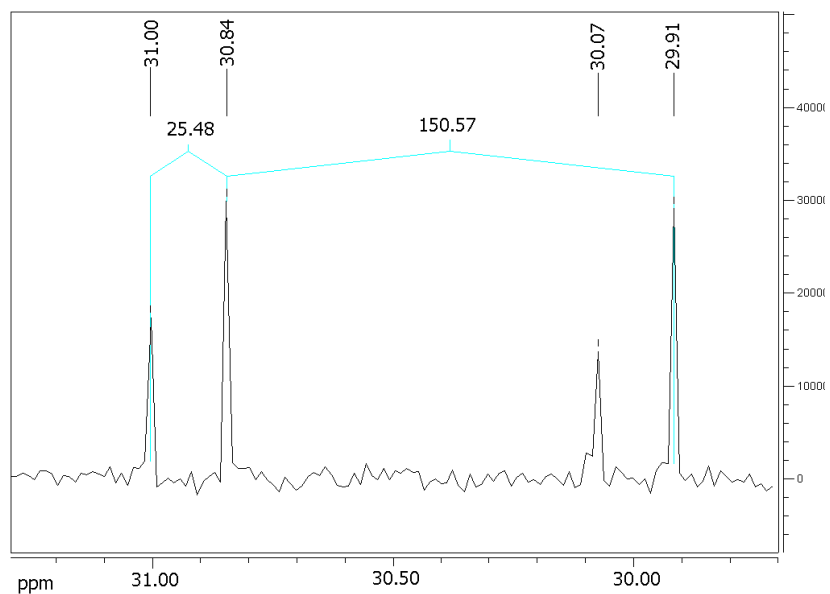


Figura 7.18.a. ampliación del RMN ^{31}P de $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(4\text{-mpy})]$, en CDCl_3 .

7.3.2.2. RMN ^1H del complejo *cis*- $[\text{RhCl}(4\text{-mpy})(\text{PPh}_3)_2]$

El espectro protónico del complejo presenta las siguientes señales, las cuales se muestran en la figura 7.19.

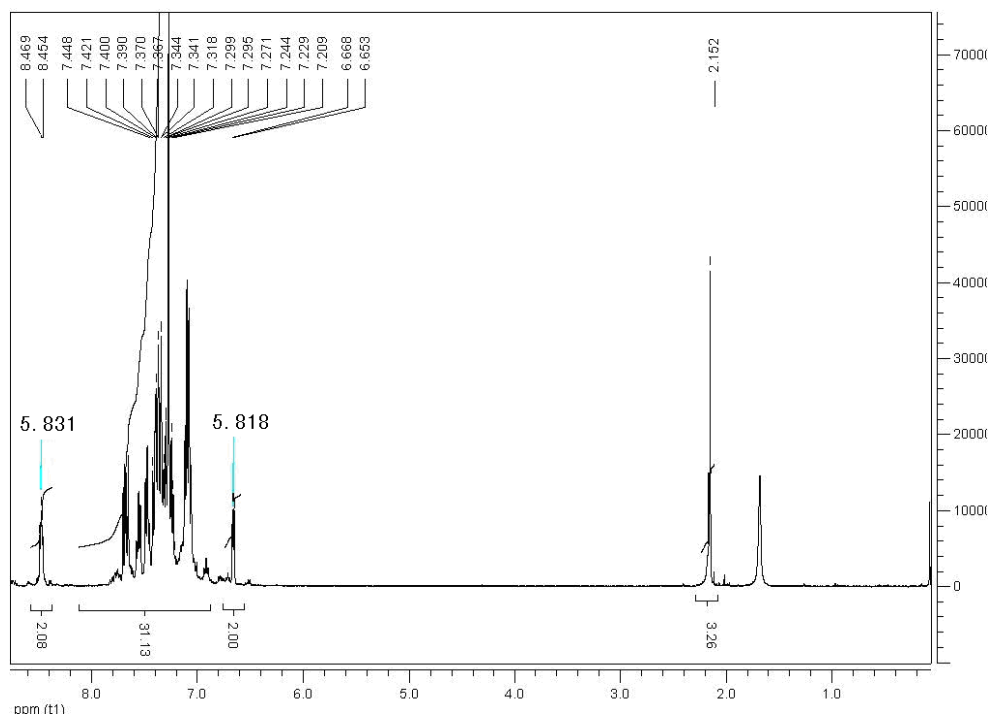


Figura 7.19. Espectro RMN ^1H del complejo $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(4\text{-mpy})]$, en CDCl_3

A 8.46 ppm, se observa un doblete que integra para dos protones, con una constante de acoplamiento de 5.83 Hz (ver figura 7.19). Asignados a los hidrógenos ubicados en las posición 2 del anillo de la 4-metilpiridina (ver figura 7.20), en el ligante libre aparecen a 8.60 ppm. Lo anterior muestra que los hidrógenos tienen una mayor densidad de carga, lo cual es generado por la retrodonación de densidad electrónica desde los orbitales $d\pi$ del metal a los orbitales π^* de la piridina. Éste fenómeno además es observado en la señal a 6.66 ppm, que se observa como un doblete que integra para dos protones con una constante de acoplamiento de 5.83 Hz. Estos protones son asignados a los hidrógenos ubicados en la posición 3 del anillo de la metilpiridina. Debido a que en el ligando libre estas señales se encuentra a 7.18 ppm, se indica que el desplazamiento a campo alto es debido a la retrodonación de densidad electrónica ejercida por el rodio, lo cual aumenta la densidad de carga en estos protones.

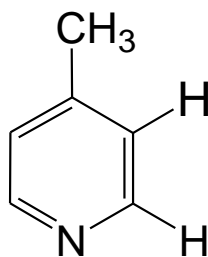


Figura 7.20. Estructura de 4-mpy

7.3.2.3. RMN ^{13}C del complejo *cis*- $[\text{RhCl}(4\text{-mpy})(\text{PPh}_3)_2]$

La figura 7.21, muestra el espectro RMN ^{13}C del complejo $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(4\text{-mpy})]$, las señales son: a 20.98 asignada a el carbono del grupo metilo, de la 4mpy; a 125.1 ppm, asignada al carbono C-3 de la 4-mpy; las señales a 128.5 y 128.4 ppm son asignadas a los carbonos C-3 y C-3' de PPh_3 , las señales a 132.1 y 132.0 ppm son asignadas a los carbonos C-2 y C-2' de PPh_3 , la señal a 133 ppm asignada a C-1 de PPh_3 , y la señal a 152.7 ppm, asignada al C-2 de 4-mpy.

Los datos espectroscópicos son consistentes con fosfinas en una configuración *cis* y una geometría cuadrado planar, por lo tanto, la estructura propuesta para el complejo es *cis*-cloro(4-metilpiridina)*bis*(trifenilfosfina)rodio(I), como se muestra en el figura 7.22.

En la figura 7.22, se muestra la estructura para la configuración *cis*-RhCl(4-mpy)(PPh₃)₂, optimizada, usando teoría funcional de densidad DFT, con GAUSSIAN03 (G03), B3LYP, el conjunto base lanL2DZ para Rh y P, y el conjunto base 6-31G(d) para los átomos de C, N, Cl, H. Los estudios muestran que el HOMO (H), presenta la densidad electrónica centrada principalmente en el átomo de rodio, el mismo fenómeno es observado en H-1, H-2 y H-3. En tanto que el LUMO (L) y L+1, centran su densidad electrónica en el ligante 4-metilpiridina. Lo anterior está mostrando que los efectos electrónicos dentro de la molécula favorecen determinada configuración, así, el ligante 4-mpy, se comporta como un buen aceptor π , así ayuda al metal a liberar la densidad electrónica donada por las PPh₃, que son fuertes donores σ , y débiles aceptores π , así el metal realizará transferencias de carga desde sus orbitales $d\pi$, a los orbitales π^* de la piridina, fortaleciendo el enlace Rh-N, y debilitando el enlace Rh-P.

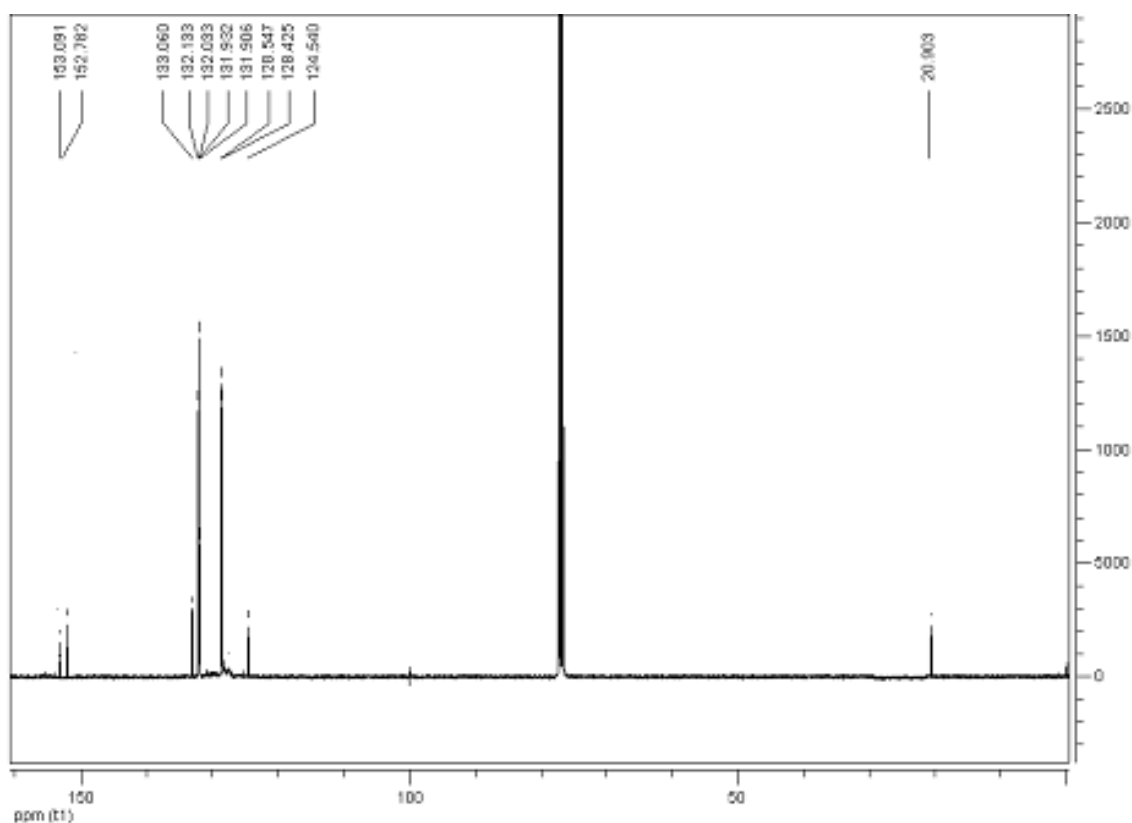


Figura 7.21. Espectro RMN ¹³C de [RhCl(PPh₃)₂(4-mpy)], solvente CDCl₃.

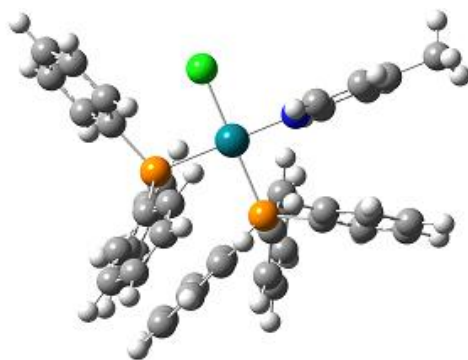
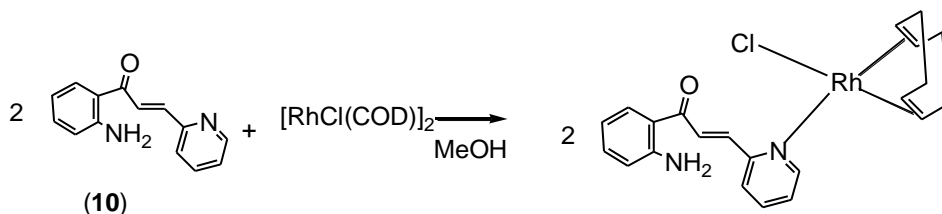


Figura 7.22. Estructura optimizada de *cis*-[RhCl(PPh₃)₂(4-mpy)], usando gaussian 03

7.4. Síntesis y caracterización del complejo [RhCl(η⁴-1,5-COD)(10)]



Esquema 7.4. Síntesis del complejo [RhCl(η⁴-1,5- COD)(10)]

La reacción se realizó en metanol, en atmosfera de nitrógeno, con 50.2 mg (0.1024 mmoles) de [RhCl(COD)]₂ y 46.8 mg. (0.2060 mmoles) del compuesto (10), la reacción de deja en agitación a temperatura ambiente, y después de una hora de reacción no hay presencia de el compuesto (10), (se sigue la reacción por cromatografía de capa delgada), se rotaevapora hasta casi sequedad, formándose un sólido color naranja, el cual se filtró y se seco al vacío, el sólido pesó 88.6 mg. para un rendimiento del 92.4 %, con respecto al precursor de rodio.. Análisis elemental calculado %C 56.13; % H 5.14; % N 5.95, experimental %C 56.17; % H 5.27; % N 5.91, para la fórmula molecular RhClC₂₂H₂₄N₂O. Punto de fusión 240.2-240.8 °C.

7.4.1. IR del complejo [RhCl(COD)(10)]

La figura 7.23 muestra el espectro IR del complejo [RhCl(COD)(10)], en donde se observa que, las frecuencias de vibración, debidas al estiramiento asimétrico y simétrico de los

enlaces NH_2 (3425 y 3313 cm^{-1} , respectivamente), presentan una intensidad fuerte, mayor a la del ligante libre. Una de las características que diferencian al espectro del ligante, con el del complejo $[\text{RhCl}(\text{COD})(\mathbf{10})]$, es que la intensidad de la vibración del enlace $\text{C}=\text{O}$ (1646 cm^{-1}), ha disminuido, pasando de ser una intensidad muy fuerte en el ligante libre a una intensidad baja en el complejo.

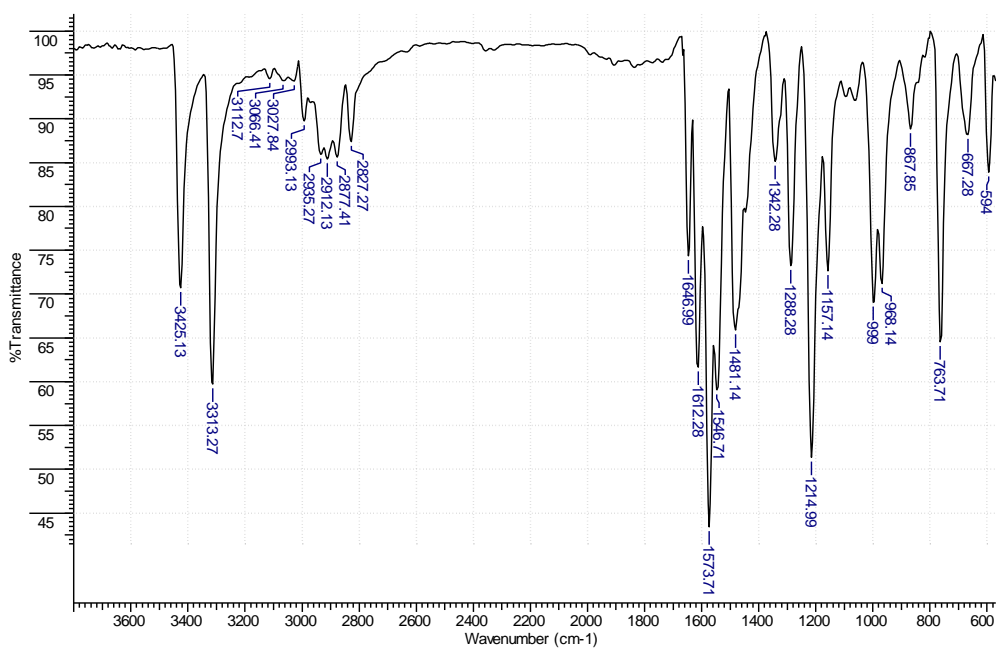


Figura 7.23. Espectro IR del complejo $[\text{RhCl}(\text{COD})(\mathbf{10})]$, en KBr.

En la figura 7.24, se muestra el espectro IR a bajas frecuencias del complejo $[\text{RhCl}(\text{COD})(\mathbf{10})]$, en donde se observan a 486 y 427 cm^{-1} , las vibraciones de estiramiento asimétrico de los enlace $\text{Rh}-\text{COD}$, las vibraciones de estiramiento simétrico a 404 y 384 cm^{-1} . Además se observan la vibración de estiramiento del enlace $\text{Rh}-\text{Cl}$ a 280 cm^{-1} y el del $\text{Rh}-\text{N}$ a 253 cm^{-1} .

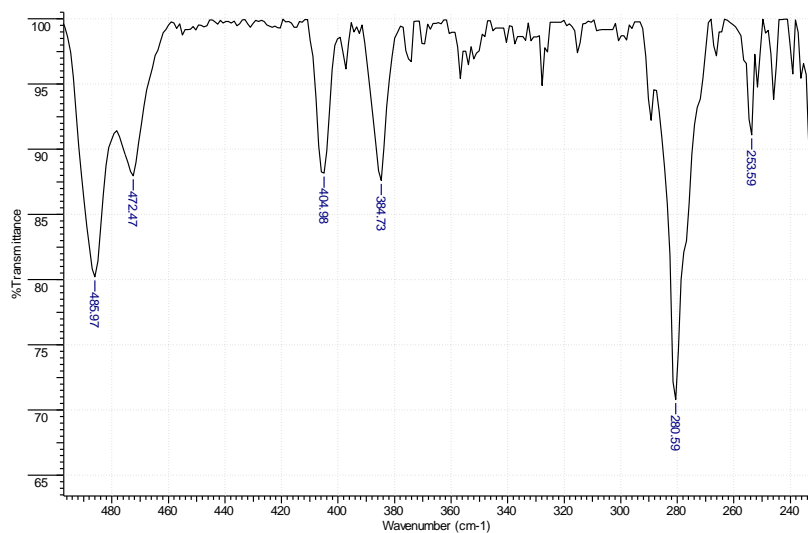


Figura 7.24. Espectro IR de $[\text{RhCl}(\text{COD})(\mathbf{10})]$ región de $475\text{--}240\text{ cm}^{-1}$, en KBr.

7.4.2. Espectrometría FAB (+) del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{10})]$

En la figura 7.25, se presenta el espectro de masas FAB positivo del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{10})]$ en donde se observa el ion molecular con 470 m/z , además se observa la masa del ligante ($\mathbf{10}$) (224 m/z).

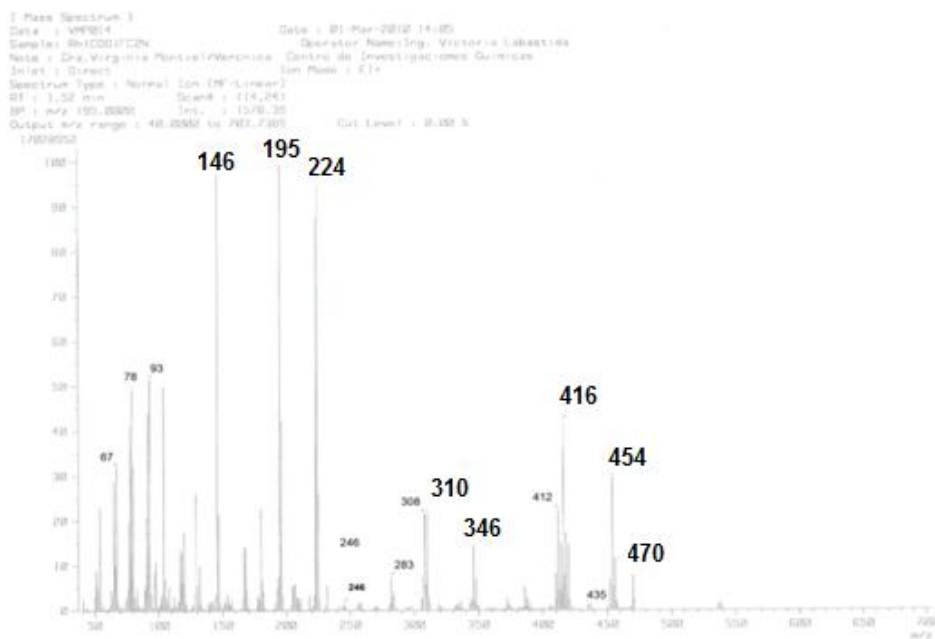


Figura 7.25. Espectrometría FAB (+) del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-COD})(\mathbf{10})]$

7.4.3. RMN del complejo [RhCl(COD)(10)]

7.4.3.1. RMN ^1H del complejo [RhCl(COD)(10)]

En la figura 7.26 se presenta el espectro RMN ^1H del complejo [RhCl(COD)(10)] en donde se observan 12 señales, con relación a la figura 7.27; a 8.69 ppm [8.64 ppm] (d, $J= 4.58$ Hz, 1H), asignada H-10; a 8.21 ppm [8.18 ppm] (d, $J= 15.34$ Hz, 1H) asignada a H-7; a 7.97 ppm [8.19 ppm] (d, $J= 8.17$ Hz, 1H), asignada H-5; entre 7.93-7.85 ppm (m 2H), asignadas a H-13, H-12; a 7.74 ppm [7.60 ppm] (d, $J= 15.32$ Hz 1H) asignada a H-8; entre 7.60-7.38 ppm (m, 3H), asignadas a NH_2 y H-11; a 7.30 ppm [7.68 ppm] (t, 1H) asignada a H-3; a 6.82 ppm [6.82 ppm] (d, $J= 8.30$ Hz, 1H), asignada H-2; 6.60 ppm [6.62 ppm] (t, 1H), asignada H-4; a 4.41 ppm, (s.a. 4H), asignadas a los protones C-H del COD; a 2.42 ppm (m, 4H) asignadas a los CH_2 del COD; a 1.97 ppm (m, 4H) asignadas a los CH_2 del COD. Entre corchetes se presentan los valores del ligante libre. La ampliación de los espectros se presentan en e anexo 6.

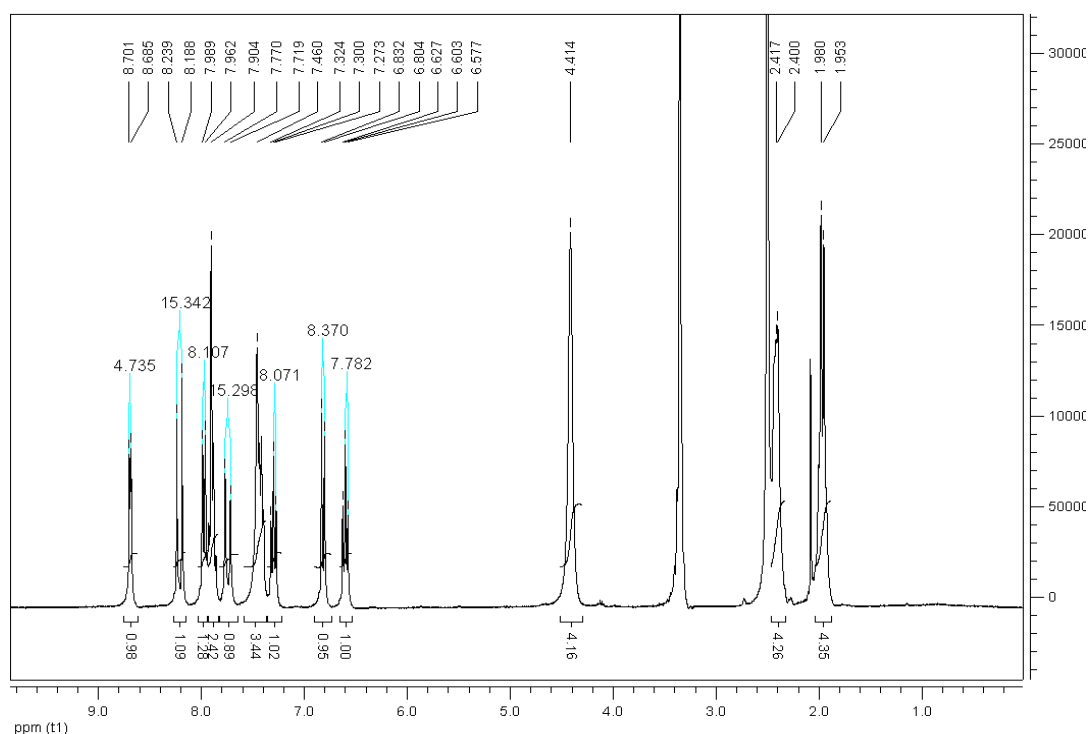


Figura 7.26. Espectro RMN ^1H del complejo [RhCl(COD)(10)], en $\text{DMSO}-d_6$

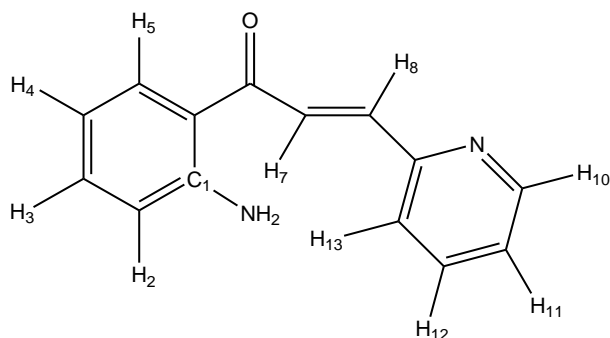


Figura 7.27. Estructura del compuesto (**10**)

El espectro RMN ^1H , del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{10})]$, tiene como característica general, que las señales han sufrido desplazamientos a campo bajo con relación al ligante libre, por ejemplo la señal del protón H-10, se ha desplazado de 8.64 ppm (ligante libre) a 8.69 ppm (ligante complejoado). La pérdida de densidad electrónica es más pronunciada en el protón H-8, en donde hay un desplazamiento a campo bajo de 7.60 ppm (ligante libre) a 7.74 ppm (ligante complejoado), mostrando que el metal, disminuye la densidad electrónica del ligando, así, el ligante (**10**), se comporta en un buen donador σ , de densidad electrónica al átomo de paladio. La densidad electrónica en el protón H-7, sufrió un pequeño desplazamiento a campo bajo (8.18 a 8.21 ppm). Lo anteriormente observado, indica que en el sistema α - β insaturado, es más afectado el protón que posee el carbono directamente unido al anillo de la piridina.

7.4.3.2. RMN ^{13}C del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{10})]$

En la figura 7.28, se presenta el espectro RMN ^{13}C del complejo $[\text{RhCl}(\text{COD})(\mathbf{10})]$, en donde se observan 15 señales, las cuales se asignan de la siguiente manera: a 190.9 ppm asignada a $\text{C}=\text{O}$, a 153.76 ppm asignada a C-6, a 152.57 ppm asignada a C-1, a 150.44 ppm asignada a C-10, a 141.38 ppm asignada a C-8, a 137.61 ppm asignada a C-12, a 135.01 ppm asignada a C-3, a 131.98 ppm asignada a C-5, a 127.22 ppm asignada a C-7, a 124.86 ppm asignada a C-11, a 124.86 ppm asignada a C-13, a 117.72 ppm asignada a C-9, a 117.44 ppm asignada a C-2, a 115.05 ppm asignada C-4, entre 87.9-87.1 ppm señales asignadas a CH del COD, a 30.63 señales asignadas a CH_2 del COD. Las señales se asignaron con base a lo observado en los espectros ^{13}C , DEPT y HSQC (para los espectros DEPT y HSQC ver anexo 9).

El análisis elemental, indica que hay una relación 1:1:1, entre el metal, el ligando chalcona y el COD, lo cual es confirmado por la espectrometría FAB masas. El espectro de RMN ^1H , muestra que no hay cambios en el desplazamiento químico del NH_2 , mientras que se presentan desplazamientos químicos en los protones y carbonos cercanos al nitrógeno del anillo de la piridina, lo anterior es consistente con una coordinación a través del nitrógeno piridínico, por lo tanto, la estructura propuesta para el complejo es la mostrada en la figura 7.29, la cual se optimizó usando teoría funcional de densidad DFT, con GAUSSIAN03 (G03), B3LYP, el conjunto base lanL2DZ para Rh, y el conjunto base 6-31G(d) para los átomos de C, N, Cl, H, O.

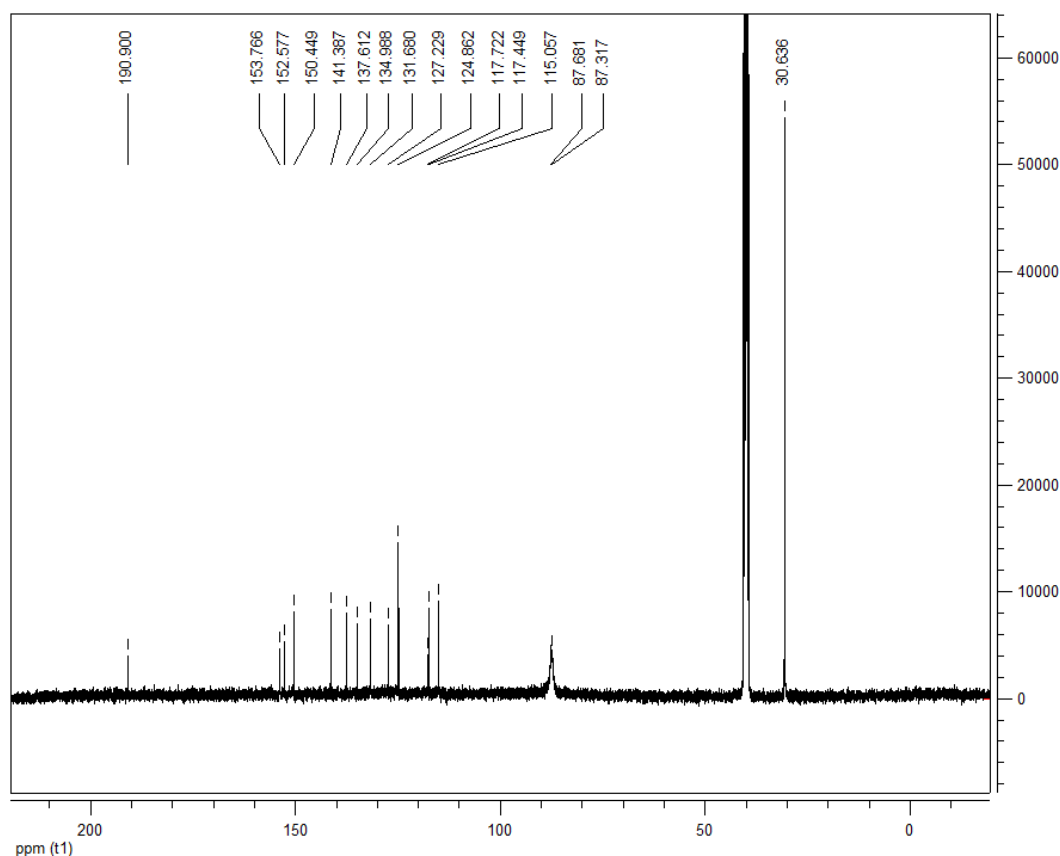


Figura 7.28. RMN ^{13}C del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{10})]$, en $\text{DMSO-}d_6$

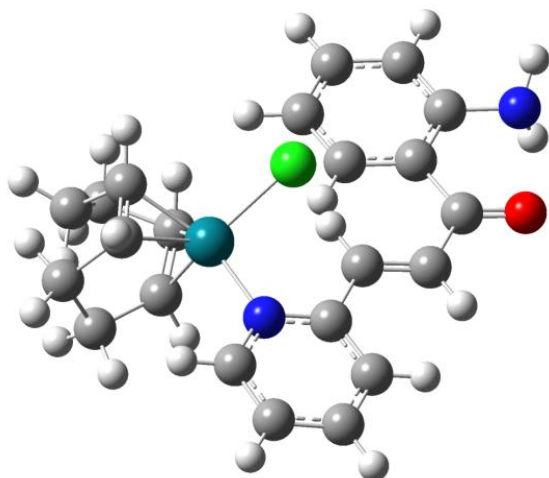
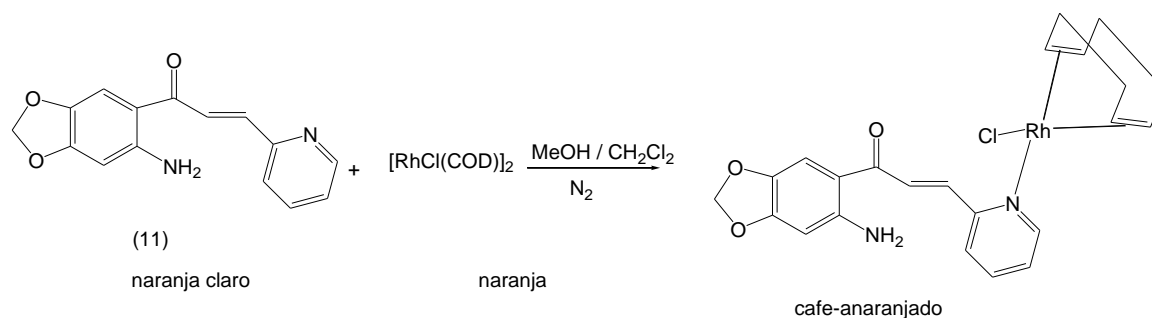


Figura 7.29. Estructura optimizada del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})](\mathbf{10})$, Gaussian 03

7.5. Síntesis y caracterización del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})](\mathbf{11})$



Esquema 7.5. Síntesis del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})](\mathbf{11})$

Se purgó 2 mL de metanol con nitrógeno gaseoso, luego se adicionó 0.0533 g (0.1081 mmoles) de $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$, hasta su completa disolución, y finalmente se adicionó 0.0579 g (0.2162 mmoles) de **(11)**, disueltos en 2 mL de una solución 1:1 de MeOH/ CH_2Cl_2 , previamente desaireados con nitrógeno gaseoso. La reacción se dejó en agitación a una temperatura de 50 °C, en una atmósfera de nitrógeno, después de cinco minutos se observa la formación de un sólido color café anaranjado y diez minutos después, no se observa la presencia del ligante(se realiza el seguimiento con capa delgada), el sólido, de color café-anaranjado, se filtró al vacío, y se realizan lavados con metanol y diclorometano en caliente,

el sólido pesó 0.0945 g para un rendimiento del 85%, con respecto al precursor de rodio. Punto fusión 214-216 °C (descomposición). Análisis elemental Calculado %C 53.66; % H 4.70; % N 5.44, experimental % C 53.03; % H 4.96; % N 5.69, para la fórmula molecular $\text{RhClC}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3$.

7.5.1. Espectroscopia IR del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{11})]$

El espectro IR del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{11})]$, se presenta en la figura 7.30. Las características importantes son el aumento de la intensidad de algunas bandas, la desaparición de otras y el desplazamiento a mayores frecuencias de las vibraciones de los enlaces del ligando (**11**). Las vibraciones de estiramiento asimétrico y simétrico de los enlaces NH_2 , se han desplazado a mayores frecuencias, con respecto al ligante libre (3396 y 3290 cm^{-1} de 3355 y 3251 cm^{-1}). Esto es consistente con el fortalecimiento de los enlaces N-H.

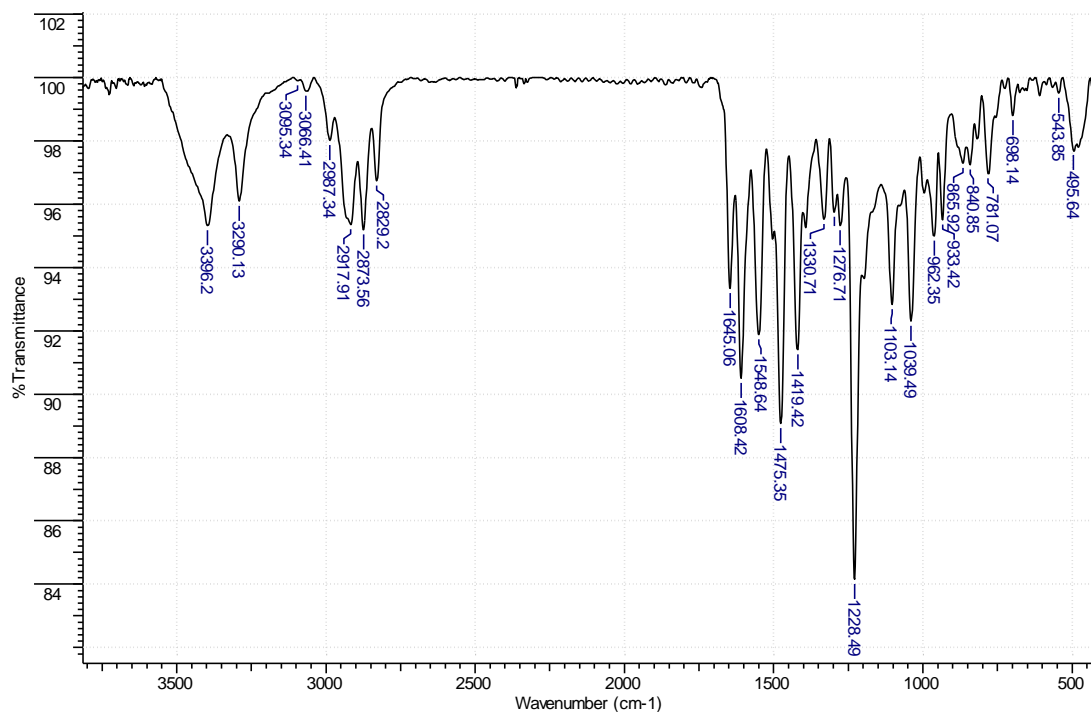


Figura 7.30 Espectro IR de $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{11})]$, tomado en pastilla de KBr

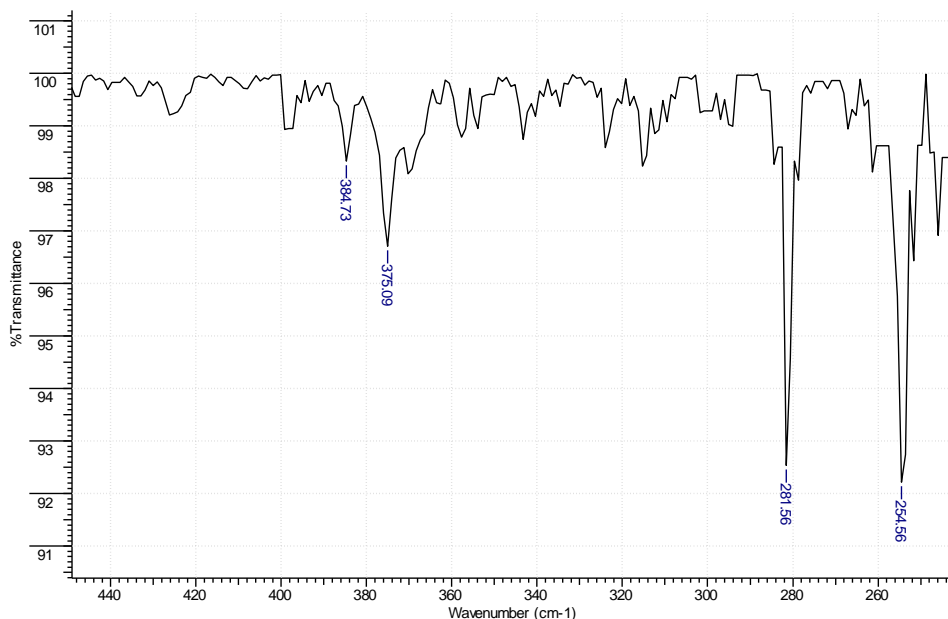


Figura 7.31. IR de $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{11})]$, región de $440\text{-}240\text{ cm}^{-1}$, en KBr

La figura 7.31, presenta el IR a bajas frecuencias del $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{11})]$, en donde se observan las frecuencias de vibración simétricas de los enlaces Rh-COD a 384 y 375 cm^{-1} , la vibración de estiramiento del enlace Rh-Cl a 281 cm^{-1} y la vibración de estiramiento del enlace Rh-N a 254 cm^{-1} .

7.5.2. RMN del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{11})]$

7.5.2.1. RMN ^1H del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{11})]$

El espectro de RMN ^1H del complejo presenta 13 señales (ver figura 7.33), las cuales se asignan con relación a la estructura mostrada en la figura 7.32, En la figura 7.33 se presenta el espectro RMN ^1H del complejo $[\text{RhCl}(\text{COD})(\mathbf{11})]$ en donde se observan 13 señales, con relación a la figura 7.33; a 8.65 ppm [8.63 ppm] (d, $J = 4.58\text{ Hz}$, 1H), asignada H-12; a 8.08 ppm [8.06 ppm] (d, $J = 15.24\text{ Hz}$, 1H) asignada a H-8; a 7.94 ppm [7.89 ppm] (d, $J = 7.64\text{ Hz}$, 1H), asignada H-15; 7.83 ppm [7.84 ppm] (t, 1H), asignadas a H-14; a 7.78 ppm [7.53 ppm] (d, 1H), asignada a H-9; a 7.73 ppm [7.73 ppm] (s.a, 2H) asignada a NH_2 ; a 7.48 ppm [7.47 ppm] (s, 1H) asignada a H-6; a 7.35 ppm [7.37 ppm] (t, 1H) asignada a H-13; a 6.35 ppm [6.37 ppm] (s, 1H) asignada a H-2; 5.95 ppm [5.97 ppm] (s, 2H) asignado al $\text{O-CH}_2\text{-O}$, 4.38

ppm (m, 4H) asignada a C-H, COD; 4.38 ppm (m, 4H) asignada a C-H, COD. Entre corchetes se presentan los valores del ligante libre.

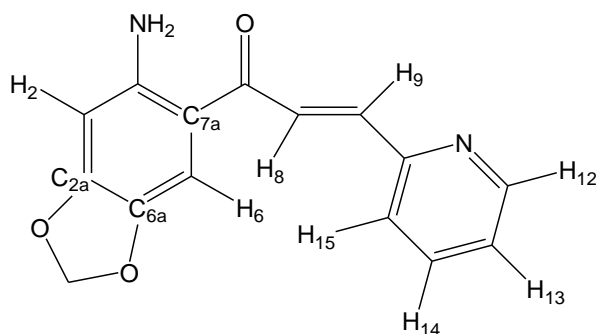


Figura 7.32. Estructura de (11)

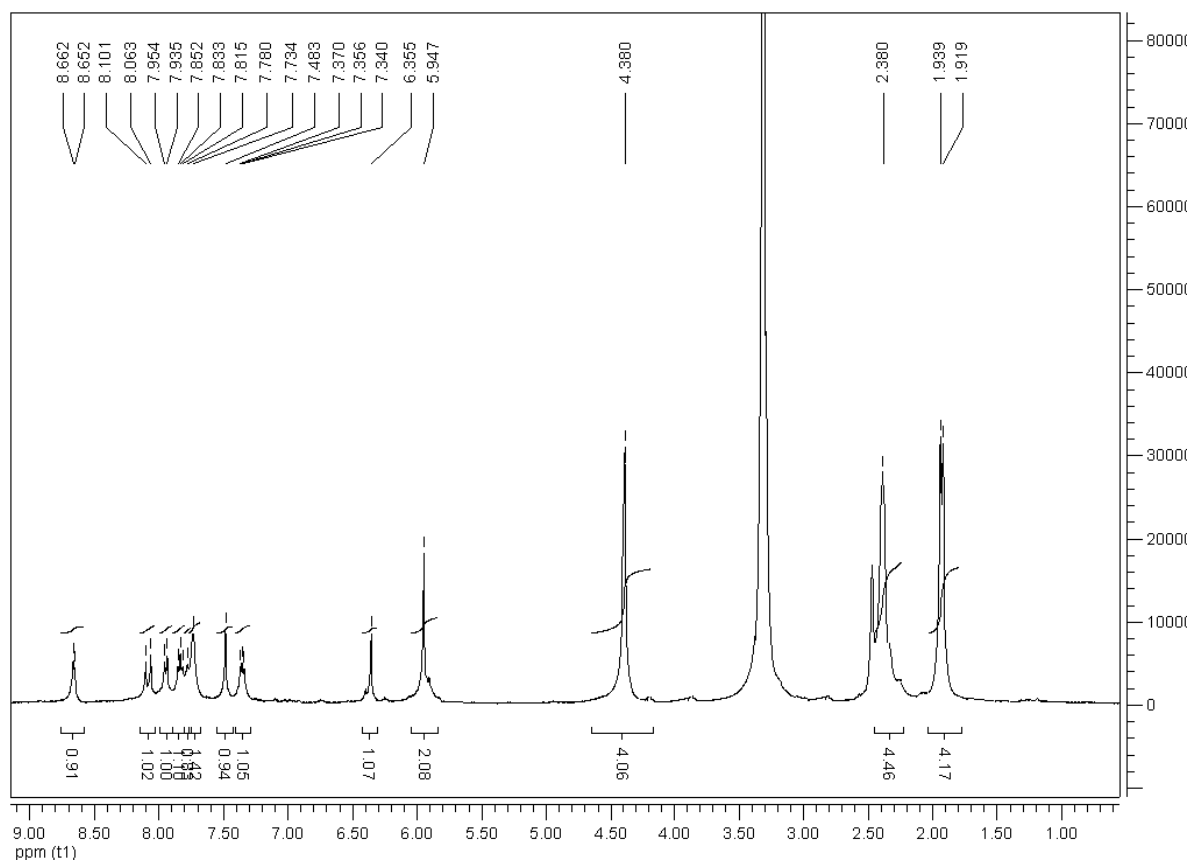


Figura 7.33. Espectro RMN ^1H de $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{11})]$ tomado $\text{DMSO-}d_6$

La señal del protón H-12, muestra un desplazamiento a campo bajo, cuando se comparan con el ligando libre, siendo consistente con una disminución en la densidad electrónica. Éste mismo fenómeno es observado en los protones H-13, H-14 y H-15, los cuales han sufrido desplazamientos químicos a campo bajo. Lo anterior indica que el ligante (**11**) se comporta como un buen donador σ . El protón H-9 presenta un mayor desplazamiento químico a campo bajo que el protón H-8, cuando se comparan con el ligando libre. Esto es debido a la conjugación de la densidad electrónica entre el anillo y el doble enlace exo-cíclico. El desplazamiento químico de los protones del grupo NH_2 , no presentan ningún cambio, observándose en el ligante libre y en el complejo a 7.73 ppm, corroborando que la coordinación al metal se da a través del nitrógeno piridínico.

7.5.2.2. RMN ^{13}C del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{11})]$

En la figura 7.34, se presenta el espectro RMN ^{13}C del complejo $[\text{RhCl}(\text{COD})(\mathbf{11})]$, en donde se observan 17 señales.

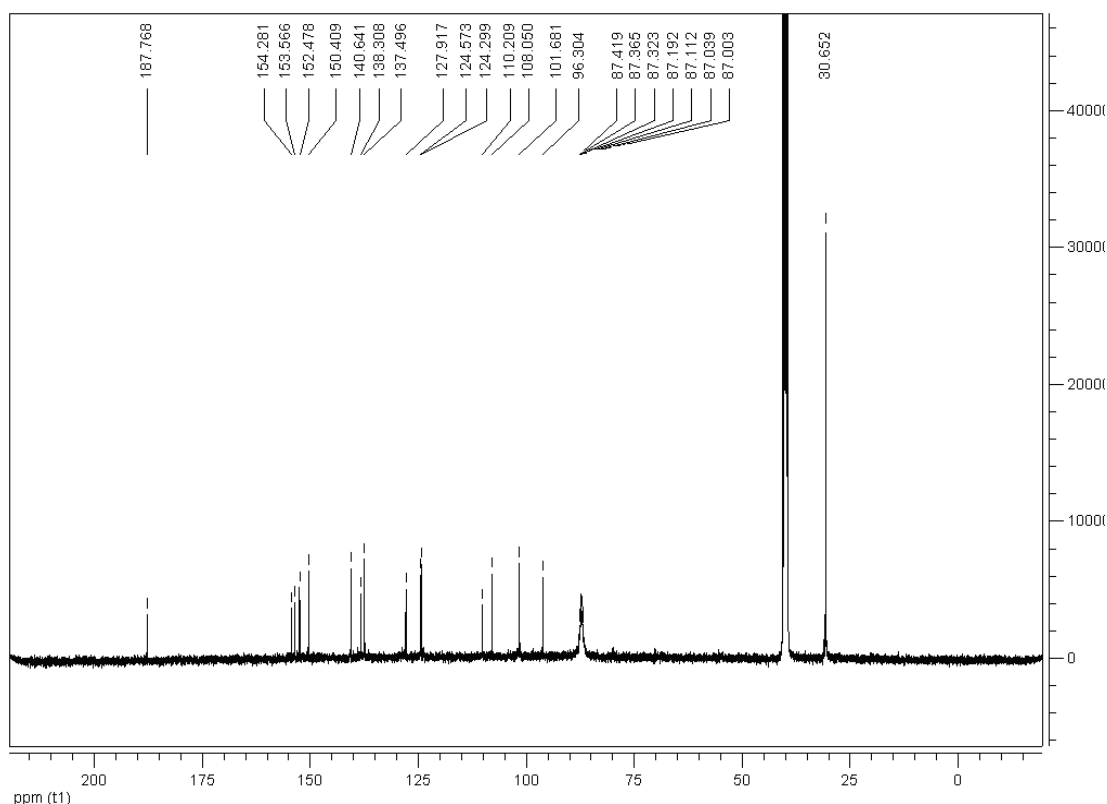


Figura 7.34 Espectro RMN ^{13}C $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{11})]$, tomado $\text{DMSO-}d_6$

Las señales se asignan de la siguiente manera: a 187.77 ppm asignada a C=O, a 154.28 ppm [153.72 ppm] asignada al C-2a, a 153.56 ppm [153.24 ppm] asignada a C-1a, 152.47 ppm asignada a C-12; 150.41 ppm [149.96 ppm] asignada al C-10; 137.49 ppm asignada a C-14; a 127.91 ppm asignada a C-8; a 124.57 ppm asignada a C-13; a 124.24 ppm asignada a C-15; a 110.21 ppm [109.81 ppm] asignada a C-7a; a 108.05 ppm asignada a C-6; a 101.68 ppm asignada a O-CH₂-O, 96.32 ppm asignada a C-2; las señales a 87.4-87 ppm, son asignadas a los carbonos CH del 1,5-COD; a 30.65 ppm son asignadas a los carbonos CH₂ del 1,5-COD

El análisis elemental muestra que hay una relación 1:1:1 entre el metal, el ligando chalcona y el COD, además se observa que la densidad electrónica en los carbonos y protones del anillo de la piridina han sufrido pérdida de densidad electrónica, por lo tanto la estructura propuesta para el complejo se da en la figura 7.35, la cual se optimizó usando teoría funcional de densidad DFT, con GAUSSIAN03 (G03), B3LYP, el conjunto base lanL2DZ para Rh, y el conjunto base 6-31G(d) para los átomos de C, N, Cl, H, O.

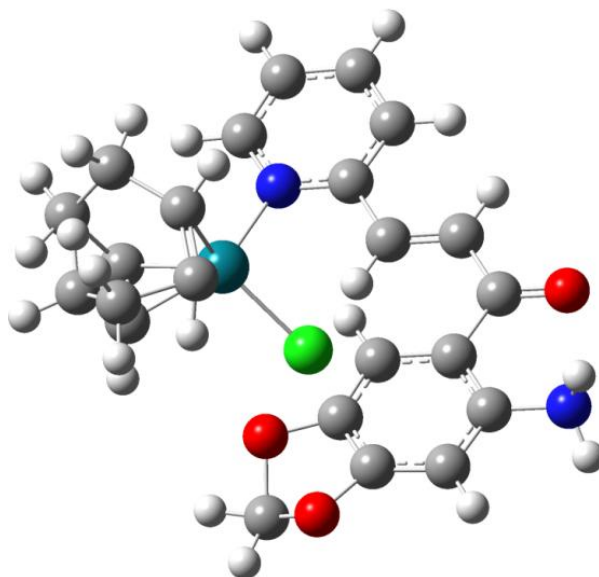
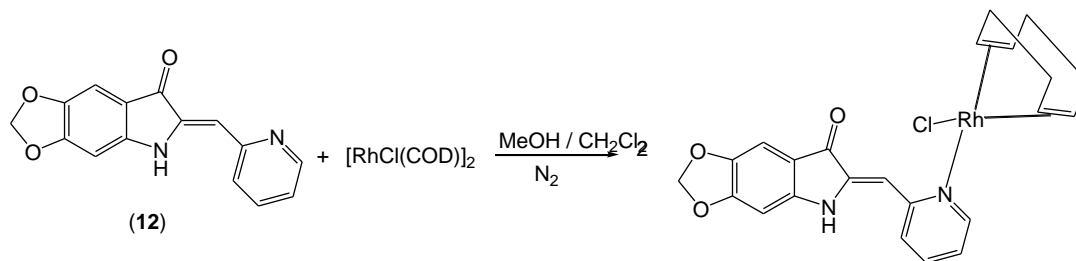


Figura 7.35. Estructura del complejo [RhCl(η⁴-1,5-COD)(**11**)]

7.6. Síntesis y caracterización del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{12})]$



Esquema 7.6. Síntesis del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{12})]$

La reacción se realizó siguiendo la metodología utilizada en la síntesis del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{10})]$; 54.2 mg (0.1099 moles) del precursor $[\text{RhCl}(\text{1,5-COD})]_2$, 58.5 mg (0.2198 mmoles) de (**12**). Rendimiento 93.68 %. Punto fusión 191.4-193.1 °C (descomposición), análisis elemental, calculado % C 53.96; % H 4.30, % N 5.47; experimental % C 54.38; % H 4.42, % N 5.58. Para la fórmula molecular $\text{RhClC}_{23}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$.

7.6.1. IR del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{12})]$

La figura 7.36 muestra el espectro IR de $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{12})]$, en donde se observa la vibración de estiramiento N-H, a 3369 cm^{-1} , mientras que en el ligante libre se observa a 3320 cm^{-1} , mostrando que el enlace N-H se ha fortalecido. Además, la intensidad de la banda ha aumentado.

La vibración de estiramiento debida al grupo C=O, se presenta a 1675 cm^{-1} , y en el ligante libre a 1677 cm^{-1} , pero la intensidad de la señal, ya no es fuerte como en el ligando sino de una intensidad media.

En la figura 7.37, se presenta el espectro IR a bajas frecuencias del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{12})]$, en donde se observa las frecuencias de vibración del estiramiento simétrico de los enlaces Rh-COD a 405 y 385 cm^{-1} , el estiramiento de enlace Rh-Cl a 281 cm^{-1} y el estiramiento del enlace Rh-N a 258 cm^{-1} .

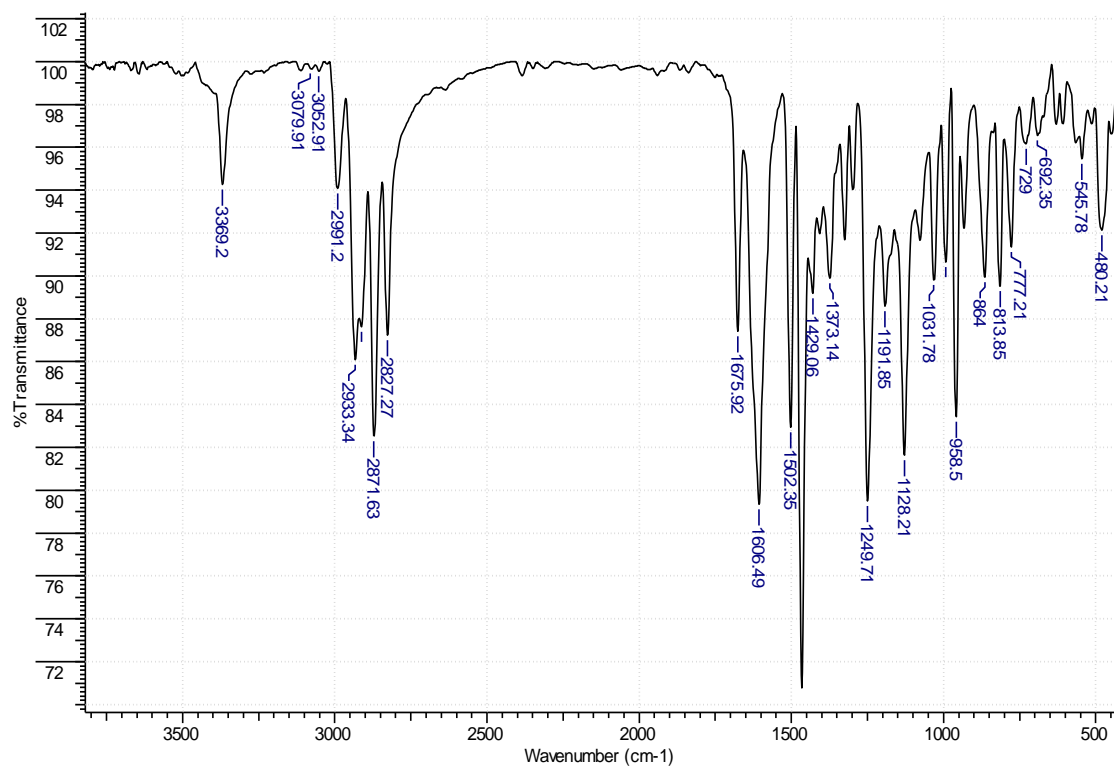


Figura 7.36. Espectro IR del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{12})]$, en KBr

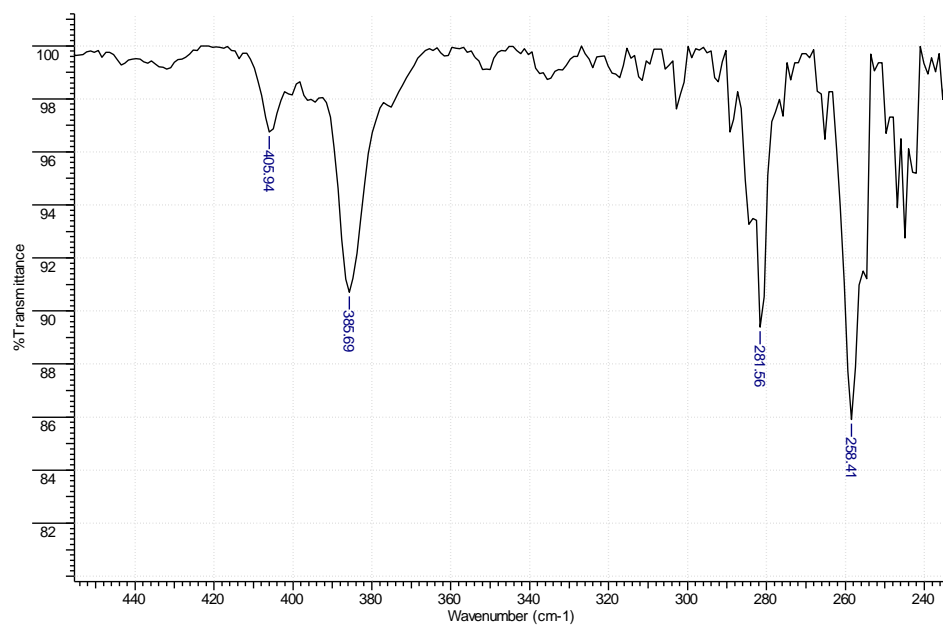


Figura 7.37. IR de $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{12})]$, región de 450-240 cm^{-1} , KBr

7.6.2. RMN del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{12})]$

7.6.2.1. RMN ^1H del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{12})]$

El espectro de RMN ^1H , se tomó a 60 °C, debido a la baja solubilidad del complejo, y se observan doce señales (ver figura 7.38), a 10.05 ppm [10.10 ppm] (s.a, 1H) asignada al protón del gupo N-H; a 8.67 ppm (s.a, 1H) asignada al protón H-12; 7.78 ppm (s.a, 1H) asignada al protón H-14; 7.59 ppm (s.a, 1H) asignada al protón H-15; a 6.96 ppm (s.a, 1H) asignada al protón H-8; a 6.84 ppm (s, 1H) asignada al protón H-4; a 6.50 ppm (s, 1H) asignada al protón H-9; a 6.04 ppm (s, 2H) asignada al protón H-2; a 4.41 ppm (m, 4H) asignada los protones C-H del COD; a 2.37 ppm (m, 4H) asignada los protones C-H₂ del COD(m, 4H); 1.94 ppm asignada los protones C-H₂ del COD. La asignación se realiza con respecto a la figura 7.39, entre corchetes valores del ligante libre. La señal a 10.05 ppm, correspondiente al protón del N-H, no ha sufrido un cambio apreciable, con respecto a la señal observada en el ligando (10.10 ppm), lo cual indica que no hay interacción entre el metal y el nitrógeno que contiene al protón.

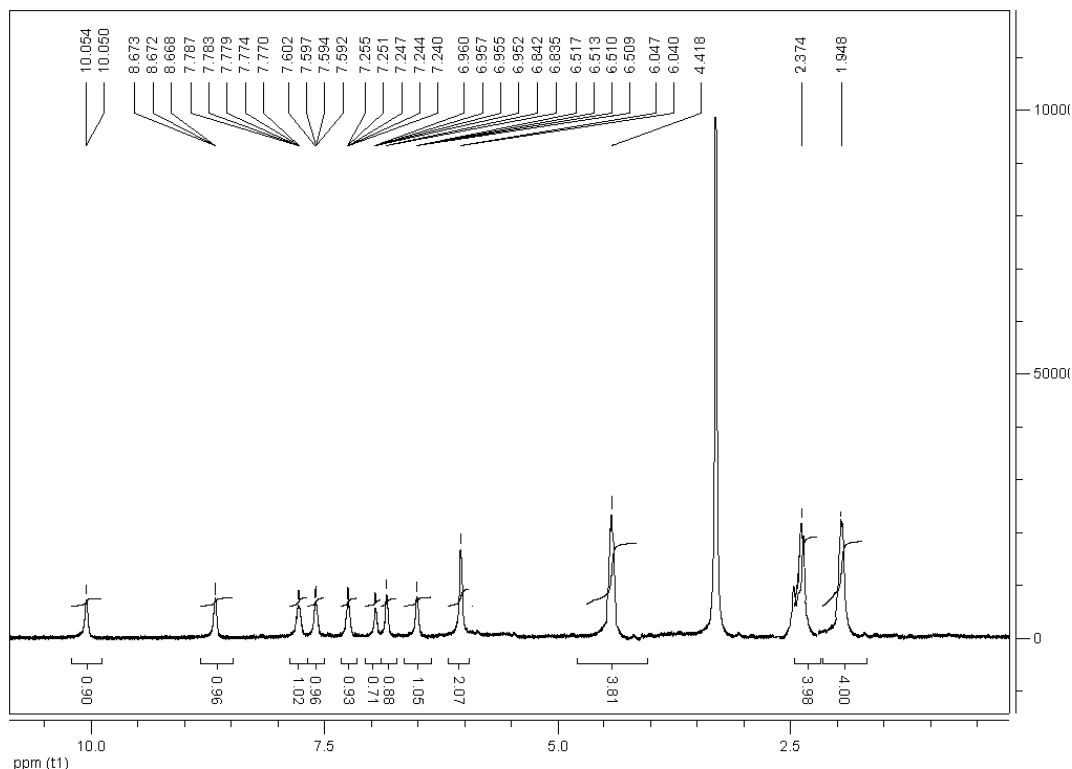


Figura 7.38 RMN ^1H de $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{12})]$, en $\text{DMSO-}d_6$, a 60 °C

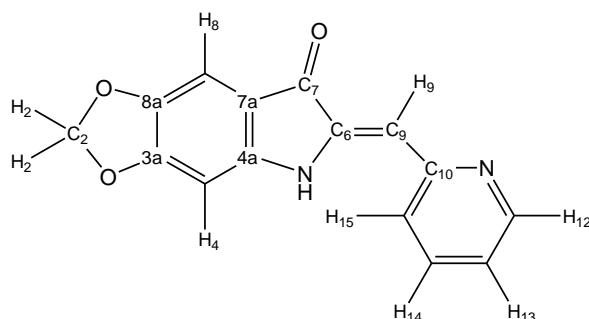


Figura 7.39 Estructura del compuesto (**12**)

7.6.2.2. RMN ^{13}C del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{12})]$

La figura 7.40 muestra el espectro ^{13}C del complejo, la asignación de las señales es a 184 ppm asignada a $\text{C}=\text{O}$; a 155.71 ppm asignada a C_{3a} , a 155.58 ppm asignada a C_{4a} ; a 153.51 ppm asignada a C_{8a} , a 149.91 ppm asignada a C-12; a 142.76 ppm asignada a C-10; a 138 ppm asignada a C-6; a 137.31 ppm asignada a C-14; a 126.55 ppm asignada a C-13; a 122.34 ppm asignada a C-15; a 112.47 ppm asignada a C_{7a} , a 105.56 ppm asignada a C-9, a 102.51 ppm asignada a C-2, a 102.40 ppm asignada a C-8, a 94.30 ppm asignada a C-4, a 88.25 asignadas a CH del 1,5-COD; a 30.64 ppm CH_2 , 1,5-COD.

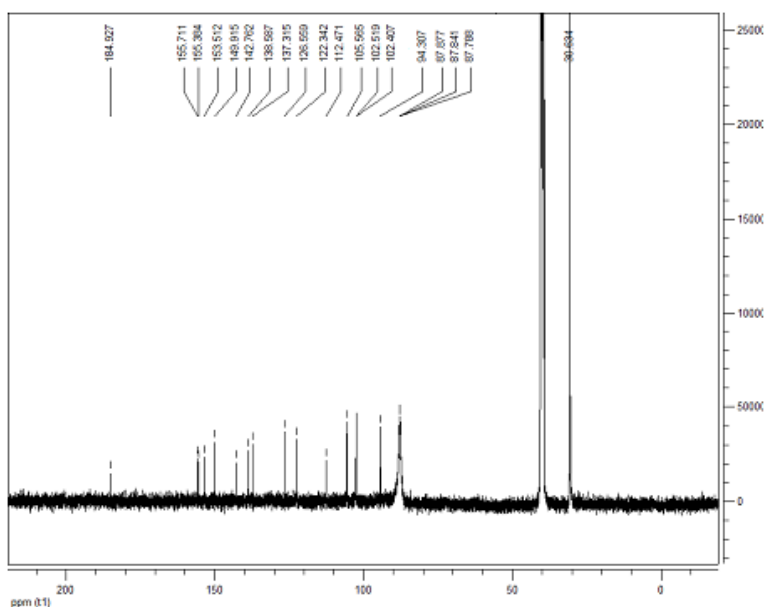


Figura 7.40. Espectro RMN ^{13}C de $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{12})]$, solvente $\text{DMSO-}d_6$

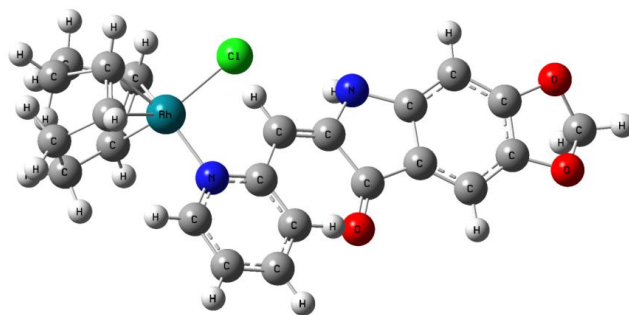
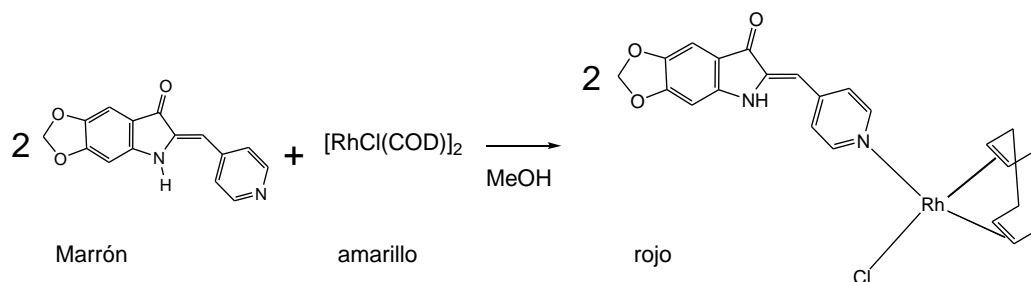


Figura 7.41. Estructura del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})](\mathbf{12})$

7.7 Síntesis del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})](\mathbf{13})$



Esquema 7.7. Síntesis del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})](\mathbf{13})$

La reacción se realizó similar a la del compuesto (**9**), con 0.0586 gramos (0.1188 mmoles) de $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$, 0.0632 gramos (0.2377 mmoles) de (**13**). El sólido de color rojo pesó 0.1145 gramos para un rendimiento del 94%. Con respecto al precursor de rodio. Punto de descomposición 241.5-243.6 °C. Análisis elemental calculado %C 53.96; % H 4.30; % N 5.47, experimental %C 54.32; % H 4.41; % N 5.62, para la fórmula molecular $\text{RhClC}_{23}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_3$.

7.7.1 Espectroscopia IR del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})](\mathbf{13})$

El espectro IR del complejo presenta las frecuencias vibracionales de los ligantes con desplazamientos respecto al ligando libre, mostrando la coordinación al metal (ver figura 7.42).

Una de las características del espectro IR del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5 COD})(\mathbf{13})]$, se presenta en la frecuencia vibracional del estiramiento N-H que en el ligante libre (13) se observa a 3317 cm^{-1} y en el complejo a 3289 cm^{-1} , siendo consistente con el debilitamiento del enlace N-H. La vibración de los enlaces C-H del anillo piridinico perteneciente al ligante (13) se observan a 3073 cm^{-1} . Las vibraciones de estiramiento $=\text{C-H}$ del ligante COD, que en el precursor de rodio son observadas a 3030 cm^{-1} , en el complejo se observan a 2988 cm^{-1} , mostrando un debilitamiento de los enlaces.

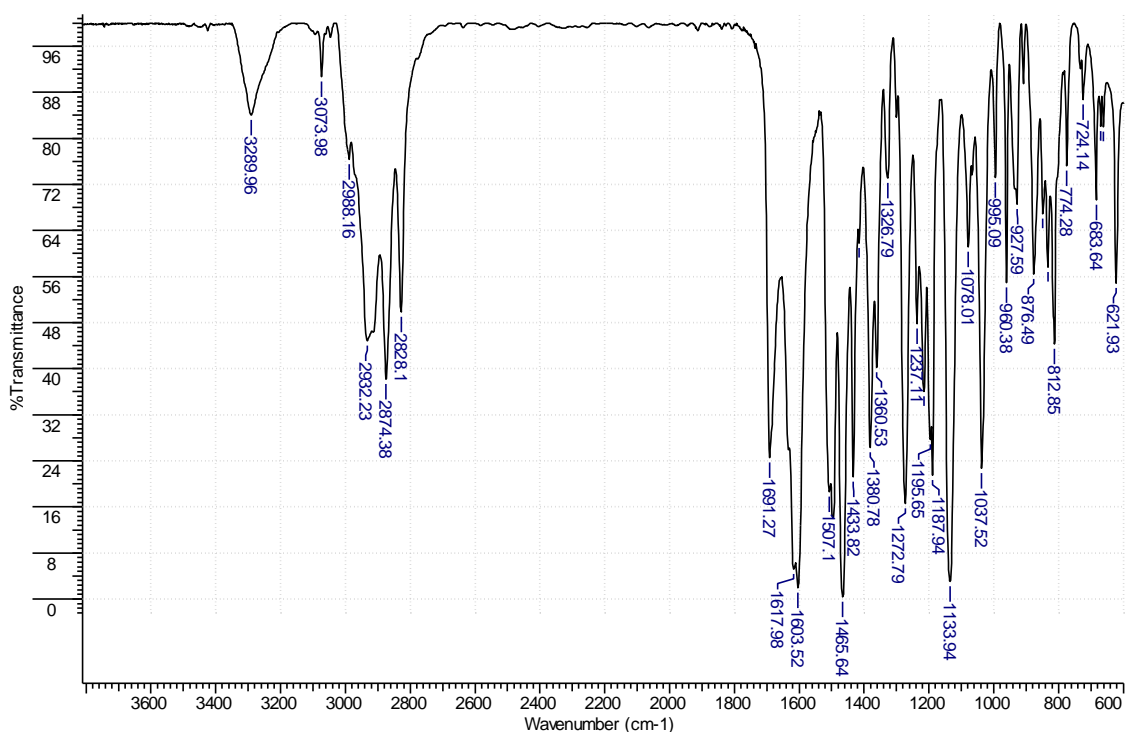


Figura 7.42. Espectro IR del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5 COD})(\mathbf{13})]$, en KBr

En la figura 7.43, se observan las vibraciones características de los enlaces Rh-COD a 563 y 482 cm^{-1} , que son asignadas a las vibraciones de tensión asimétrica, mientras que las simétricas se presentan a 385 y 376 cm^{-1} . La vibración de tensión del enlace Rh-Cl, se observa a 278 cm^{-1} y la del enlace Rh-N se observa a 253 cm^{-1} .

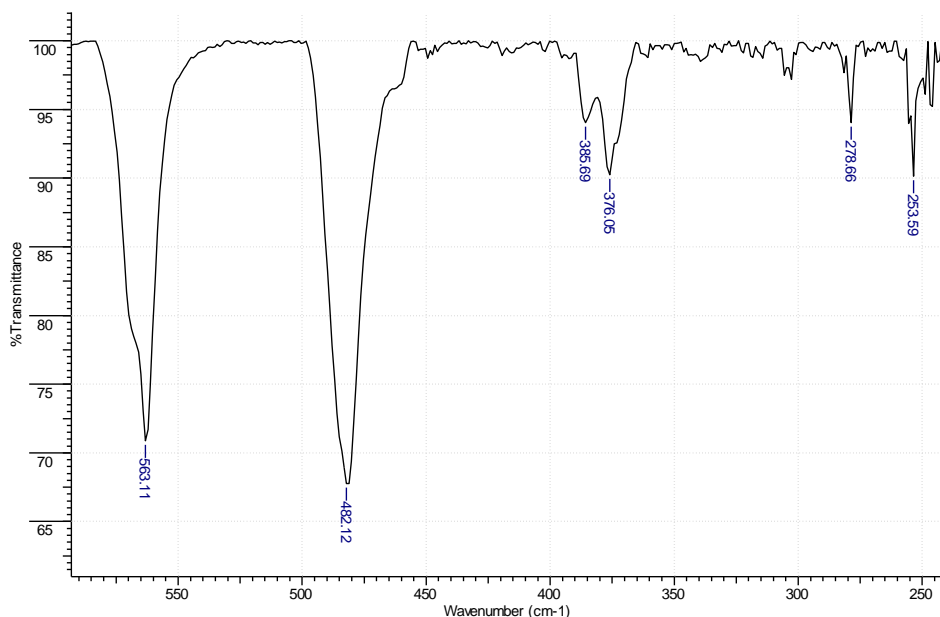


Figura 7.43. IR del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{13})]$, en KBr, $575\text{-}250\text{ cm}^{-1}$

7.7.2. RMN del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{13})]$

7.7.2.1. RMN ^1H del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{13})]$

El espectro de RMN ^1H del complejo presenta 10 señales (ver figura 7.44), las cuales son asignadas, con respecto a la figura 7.45, 9.90 ppm [10.00 ppm] (s, 1H), asignado al protón del N-H; a 8.63 ppm [8.61 ppm] (d, $J = 4.58\text{ Hz}$, 2H) asignada al protón H-12; a 7.59 ppm [7.60 ppm] (d, $J = 4.85\text{ Hz}$, 2H) asignada al protón H-11; a 7.00 ppm [7.02 ppm] (s, 1H) asignado a H-8; a 6.63 ppm [6.67 ppm] (s, 1H) asignada a H-4; a 6.39 ppm [6.44 ppm] (s, 1H) asignada a H-9, a 6.08 ppm [6.11 ppm] (s, 2H) asignada a OCH_2O , a 4.33 ppm (s, 4H) asignada a CH del COD; a 2.39 ppm (m, 4H) CH_2 , COD; 1.94 ppm (m, 4H) CH_2 , COD; 1

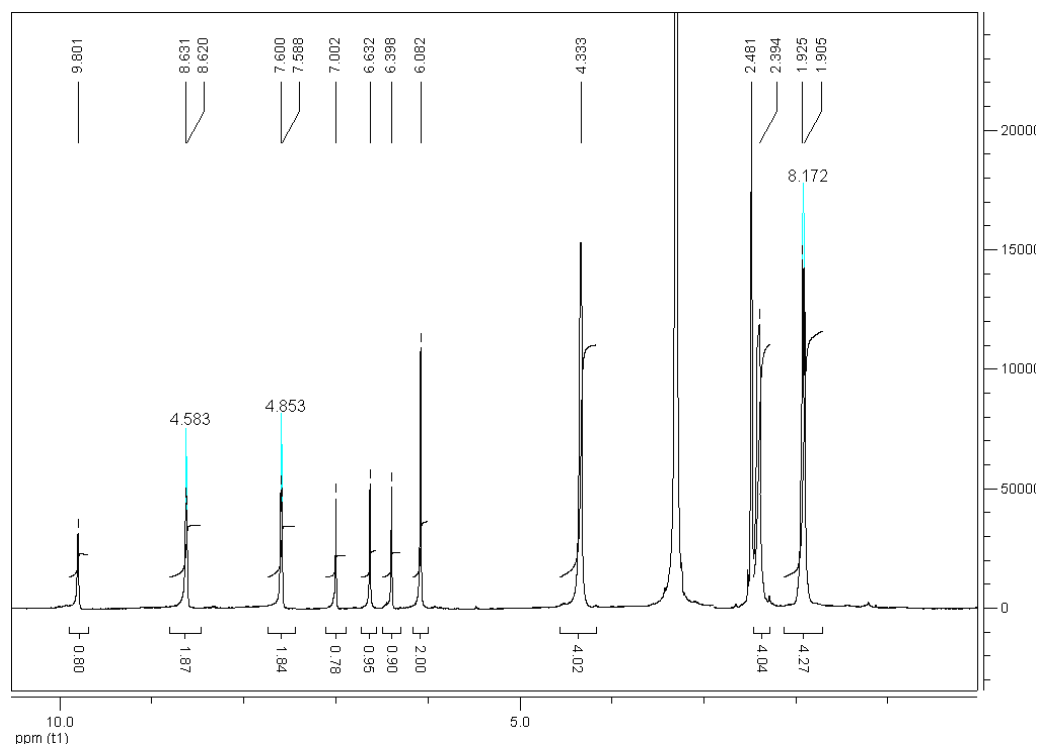


Figura 7.44. Espectro RMN ^1H de $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5 COD})(\mathbf{13})]$, en $\text{DMSO-}d_6$

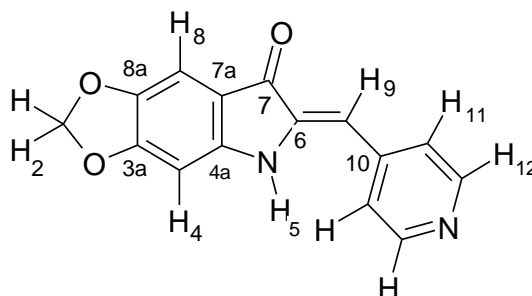


Figura 7.45 Estructura de $(\mathbf{13})$

7.7.2.2. RMN ^{13}C del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{13})]$

La figura 7.46 muestra el espectro RMN ^{13}C de $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5 COD})(\mathbf{13})]$, tomado $\text{DMSO-}d_6$. La asignación de las señales, a 30.75 ppm asignada a CH_2 del 1,5-COD; entre 8.63-85.9 ppm asignadas a CH del 1,5-COD; a 94.16 ppm asignada a C-4; a 102.79 ppm asignada a C-2 del $\text{O-CH}_2\text{-O}$; a 104.82 ppm asignada a C-9, a 112.60 asignada a C-7; a 124.30 asignada a C-11;

a 138.95 ppm asignada a C-6; a 142.80 ppm asignada a C-10; a 143.41 ppm asignada a C-8a, a 150.98 ppm asignada a C-12; a 153.97 ppm asignada a C-4.a, a 156.07 ppm asignada a C-3a, a 184.11 ppm asignada a C=O.

El análisis elemental del complejo indica que la relación Rh-(**13**), es de 1:1, y la relación de Rh-COD, es 1.1. Además el espectro IR, muestra la típica señal Rh-Cl, de los complejos monoméricos. Lo anterior es confirmado por la espectroscopia de RMN, por lo tanto, el complejo presenta una geometría cuadrado planar como se muestra en la figura 7.47.

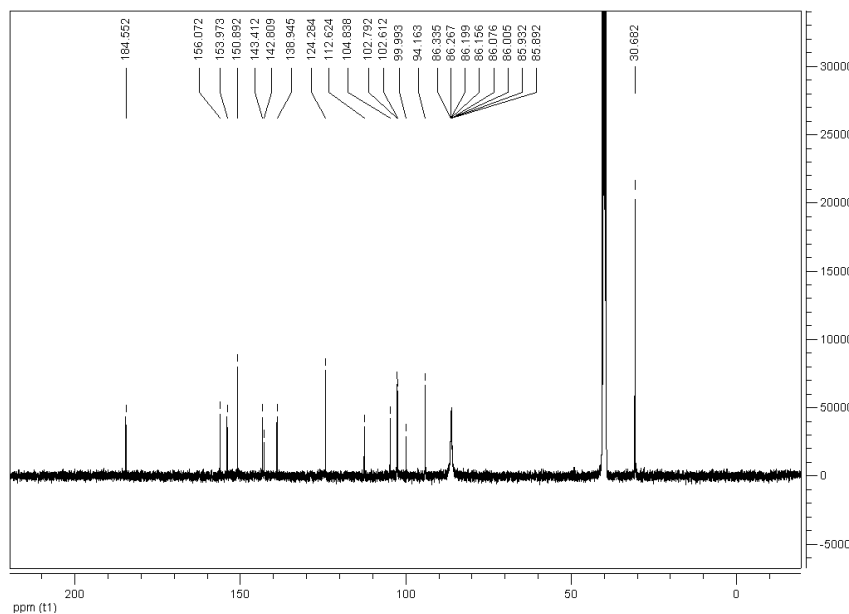


Figura 7.46. Espectro RMN ^{13}C de $\text{RhCl}(\text{COD})(\mathbf{13})$, tomado $\text{DMSO}-d_6$

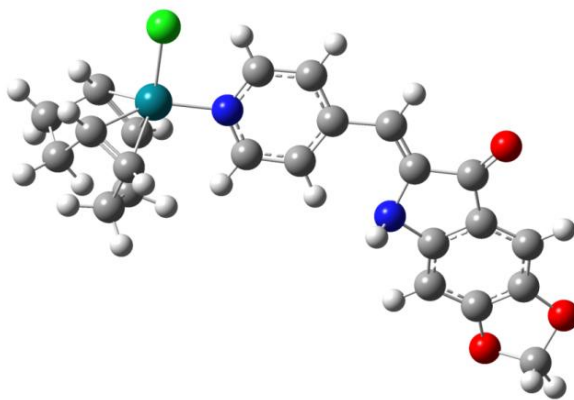
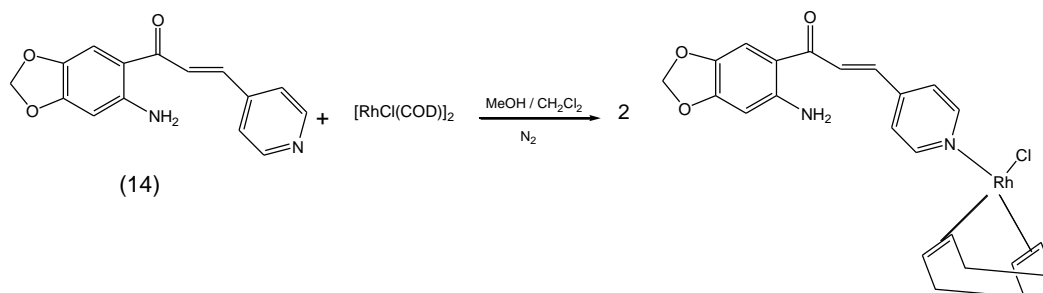


Figura 7.47. Estructura del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5 COD})(\mathbf{13})]$

7.8. Síntesis y caracterización del complejo [RhCl(COD)(14)]



Esquema 7.8. Síntesis del complejo [RhCl(η^4 -1,5-COD)(14)]

La reacción se realizó similar a la del complejo [RhCl(η^4 -1,5 COD)(10)], con 0.0541 g (0.1104 mmoles) de [RhCl(COD)]₂, 0.0563 g (0.2101 mmoles) de (14), después de 20 minutos de reacción, se observó la formación de un sólido naranja oscuro y no se observó la presencia del ligante(se realiza el seguimiento con capa delgada), el sólido naranja, se filtra al vacío, y se realizan lavados con metanol y diclorometano en caliente, obteniéndose un sólido que pesó 0.1013 g para un rendimiento del 94%, con respecto al precursor de rodio. Análisis elemental Calculado %C 53.66; % H 4.70; % N 5.44, experimental % C 54.14; % H 4.82; % N 5.32, para la fórmula molecular RhClC₂₃H₂₄N₂O₃.

7.8.1. Espectroscopia IR del complejo [RhCl(η^4 -1,5 COD)(14)]

La figura 7.48 muestra el espectro IR del complejo, las frecuencias de las vibraciones de estiramiento asimétrico y simétrico de los enlaces N-H son observadas 3417 y 3266 cm⁻¹ respectivamente.

Las vibraciones de estiramiento asimétrico y simétrico del grupo metilendioxi se observan a 1233 y 1037 cm⁻¹. Las vibraciones de estiramiento asimétrico de los enlaces Rh-COD se observan a 541 y 486 cm⁻¹.

La figura 7.49, muestra el espectro IR a bajas frecuencias del complejo de rodio, [RhCl(η^4 -1,5-COD)(10)], en donde se observan las frecuencias vibracionales simétricas de los enlaces Rh-COD, a 397 y 375 cm⁻¹. Además se observa la vibración del enlace Rh-Cl a 277 cm⁻¹, y la

tensión del enlace Rh-N a 244 cm^{-1} .

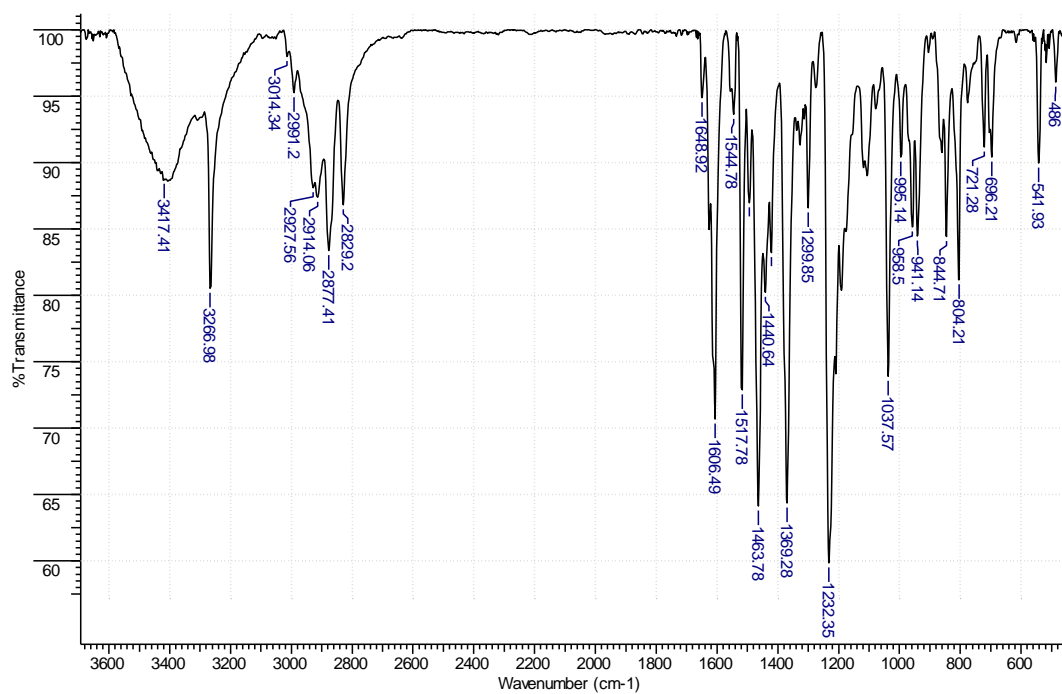


Figura 7.48. Espectro IR del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{14})]$, en pastilla de KBr.

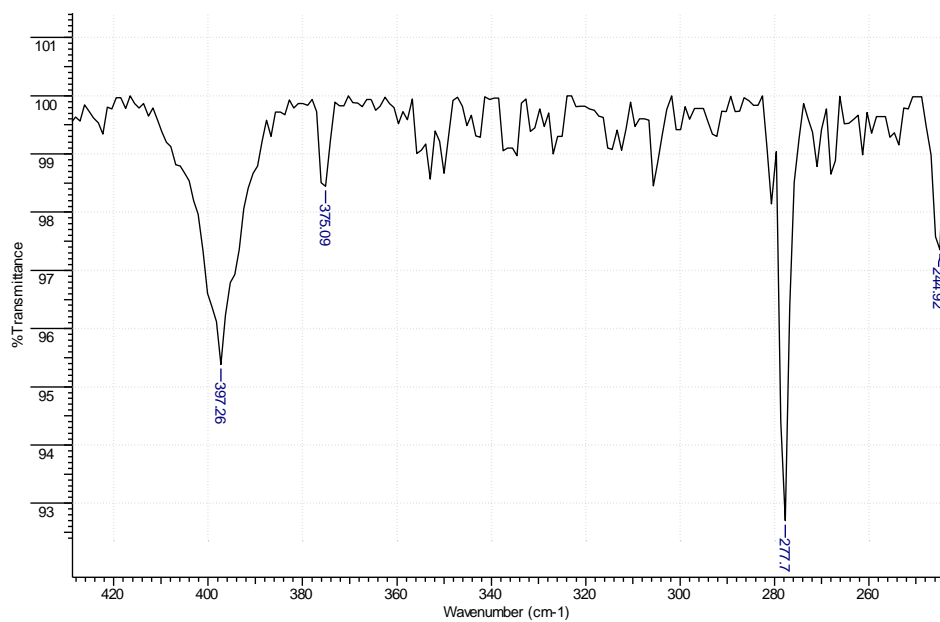


Figura 7.49. IR a bajas frecuencias del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{14})]$

7.8.2. Espectrometría de masas FAB positivo de $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5 COD})(\mathbf{14})]$

La figura 7.50, muestra el espectro FAB positivo del complejo, en donde se observa el pico del ión molecular 514 m/z , además se presenta la disociación del ligante (**14**) (268 m/z).

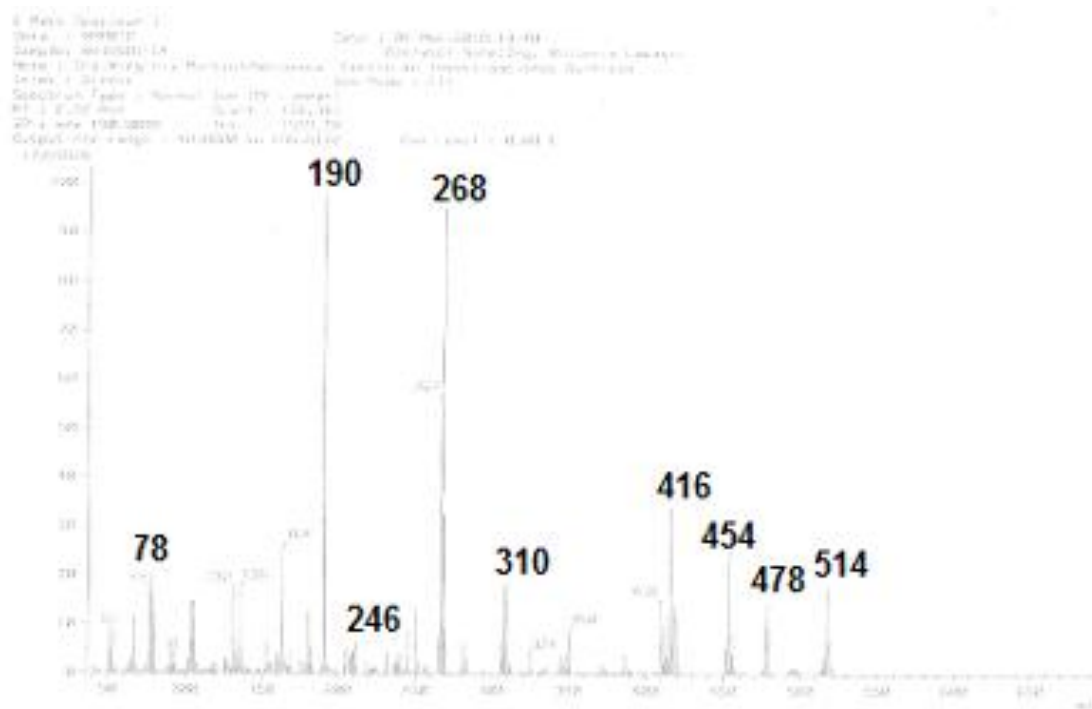


Figura 7.50. Espectrometría FAB masas + de $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{14})]$

7.8.3 RMN del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5 COD})(\mathbf{14})]$

7.8.3.1 RMN ^1H del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5 COD})(\mathbf{14})]$

En la figura 7.51 se muestra el espectro RMN ^1H de $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{14})]$, mostranso señales a 8.67 ppm (s.a, 1H) asignada a H-12; 8.10 ppm (d, $J= 14.50$ Hz, 1H) asignada a H-8; entre 7.98 y 7.69 ppm (m, 4H), asignadas a los protones H-11 y a los protones del grupo NH_2 ; a 7.65 ppm (s, 1H) asignada a H-4; a 7.50 ppm (d, 14.50 Hz, 1H) asignado a H-9; a 6.38 ppm (s, 1H) asignada a H-6; a 5.98 ppm (s, 2H) asignada a H-2; 4.24 ppm (m, 4H) asignada a los protones CH del COD; 2.43 ppm (m, 4H) asignada a los protones del CH_2 del COD; 1.90 ppm (m, 4H) asignada a los protones del CH_2 del COD.

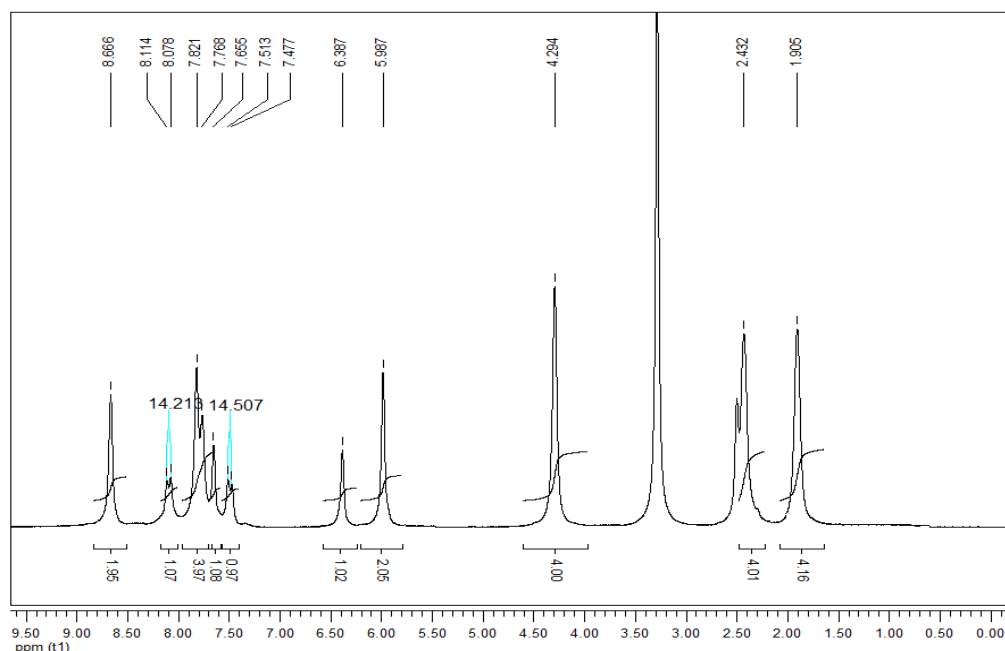


Figura 7.51. Espectro RMN ^1H de $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{14})]$, en $\text{DMSO-}d_6$

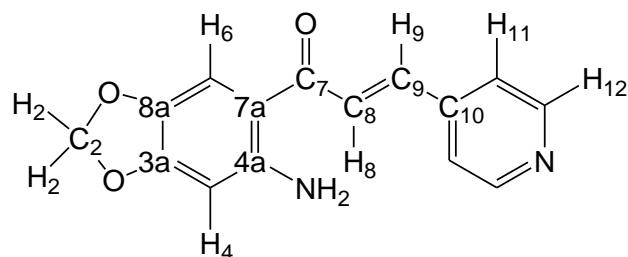


Figura 7.52. Estructura del ligante (**14**).

7.8.3.2. RMN ^{13}C del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{14})]$

La figura 7.53 muestra el espectro del RMN ^{13}C de $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{14})]$, las señales se asignan con relación a la figura 7.52, a 187.29 ppm asignada a $\text{C}=\text{O}$, a 153.70 asignada a C_{3a} , a 152.74 ppm asignada a C_{4a} , a 151.03 ppm asignada a C_{12} , a 143.59 ppm asignada a C_{10} , a 138.39 ppm asignada a C_9 ; a 137.86 ppm asignada a C_{8a} , a 129.55 ppm asignada a C_8 ; a 123.18 ppm asignada a C_{11} ; a 110.22 ppm asignada a C_{7a} , 108.38 ppm asignada a C_6 ; a 101.71 ppm asignada a C_2 , a 96.23 ppm asignada a C_4 ; a 84.66 ppm CH , 1,5-COD; a 30.75 ppm CH_2 , 1,5-COD.

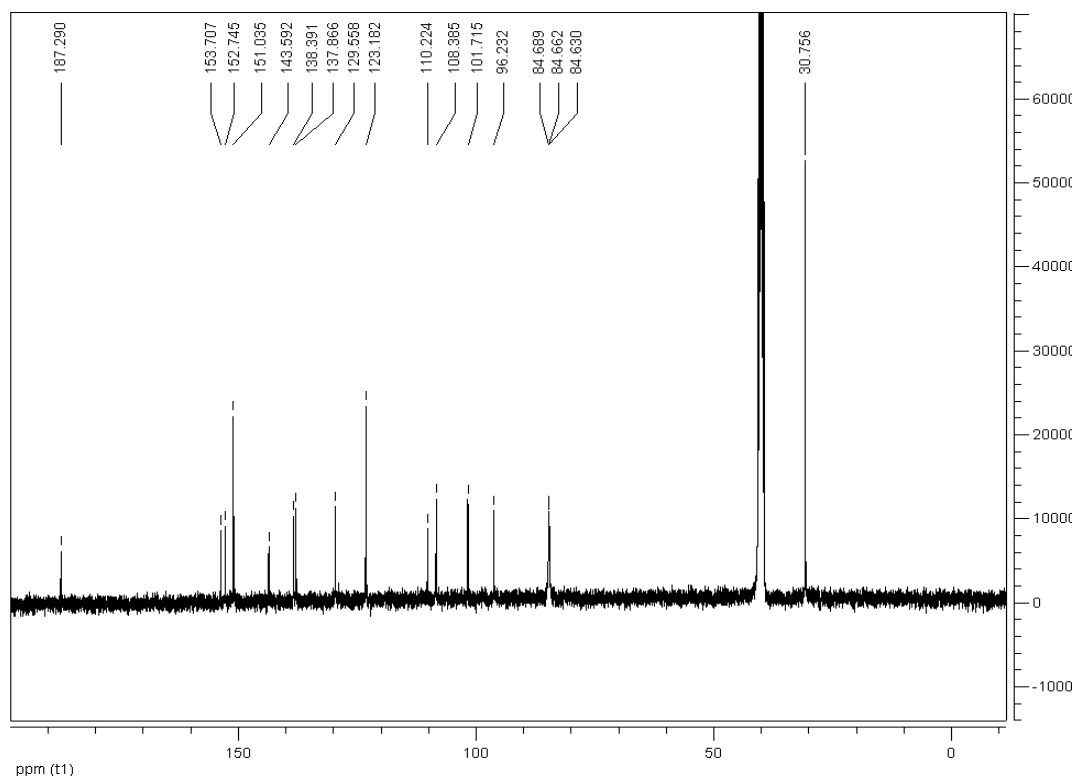


Figura 7.53. Espectro RMN ^{13}C de $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{14})]$, en $\text{DMSO-}d_6$

El análisis elemental del complejo indica que la relación Rh-(**14**), es de 1:1, y la relación de Rh-COD, es 1.1. Además el espectro IR, muestra las señales correspondientes al grupo amino, mostrando que a pesar que hay un desplazamiento, son típicas de aminas secundarias, lo cual es confirmado por la espectroscopia de RMN, así la estructura del complejo, es la de una geometría cuadrado planar, como se muestra en la figura 8.54.

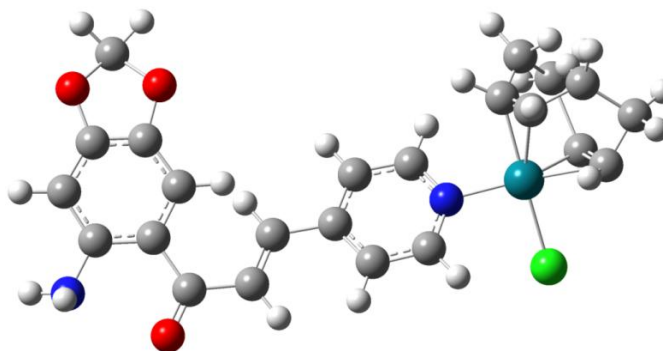
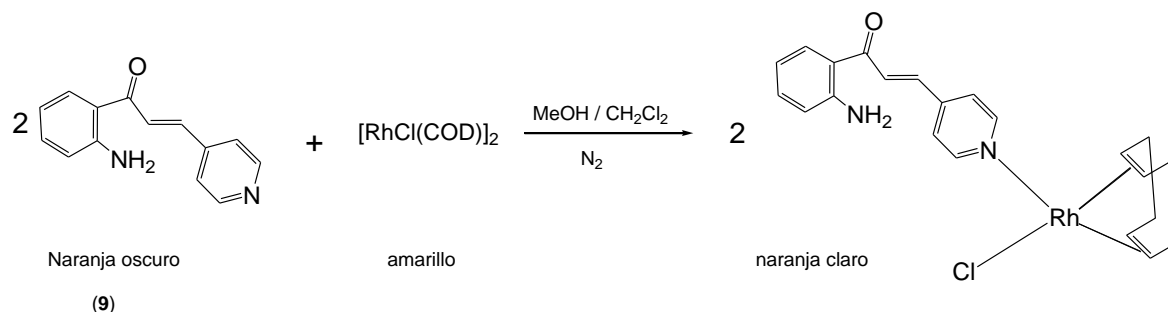


Figura 7.54. Estructura del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{14})]$

7.9. Síntesis y caracterización del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{9})]$



Esquema 7.9. Síntesis del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{9})]$

El procedimiento es similar al utilizado en el complejo (**14**), con 50.6 mg (0.1026 mmoles) de $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ 46.4 mg (0.2057 mmoles) del compuesto (**9**). El sólido producido pesó 88.3 mg para un rendimiento del 91.13%, con respecto al precursor de rodio. Punto de fusión 194.5-195.4 °C. Análisis elemental calculado %C 56.13; % H 5.14; % N 5.95, experimental %C 55.82; % H 5.56; % N 5.75, para la fórmula molecular $\text{RhClC}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$.

7.9.1. IR del Complejo $[\text{RhCl}(\text{COD})(\mathbf{9})]$

El espectro IR del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{9})]$, se presenta en la figura 7.55, en donde se observan las frecuencias vibracionales de la chalcona (**9**) y del ligante COD.

Las frecuencias vibracionales pertenecientes a los enlaces $\text{C}=\text{O}$ y $\text{C}=\text{O} + \text{C}=\text{C}$, observadas a 1643 y 1216 cm^{-1} , (ver figura 7.55), en el ligante libre (**9**), se observan a mayores frecuencias (ver anexo 1), mostrando que en el complejo de rodio, los enlaces $\text{C}=\text{O}$ y $\text{C}=\text{C}$, son más largos y más débiles, siendo consistente con un desplazamiento de la densidad electrónica hacia el carbonilo, lo cual genera, una disminución de su orden de enlace y por ende un debilitamiento de su enlace, reflejándose en un desplazamiento a menores frecuencias en el IR, además, si el enlace $\text{C}=\text{C}$, es más débil, indicaría que carbono β , del sistema $\sigma\text{-}\beta$ insaturado presentará una menor densidad electrónica, presentando un carácter más electrófilico cuando el ligando (**9**) está coordinado a rodio, que cuando está libre.

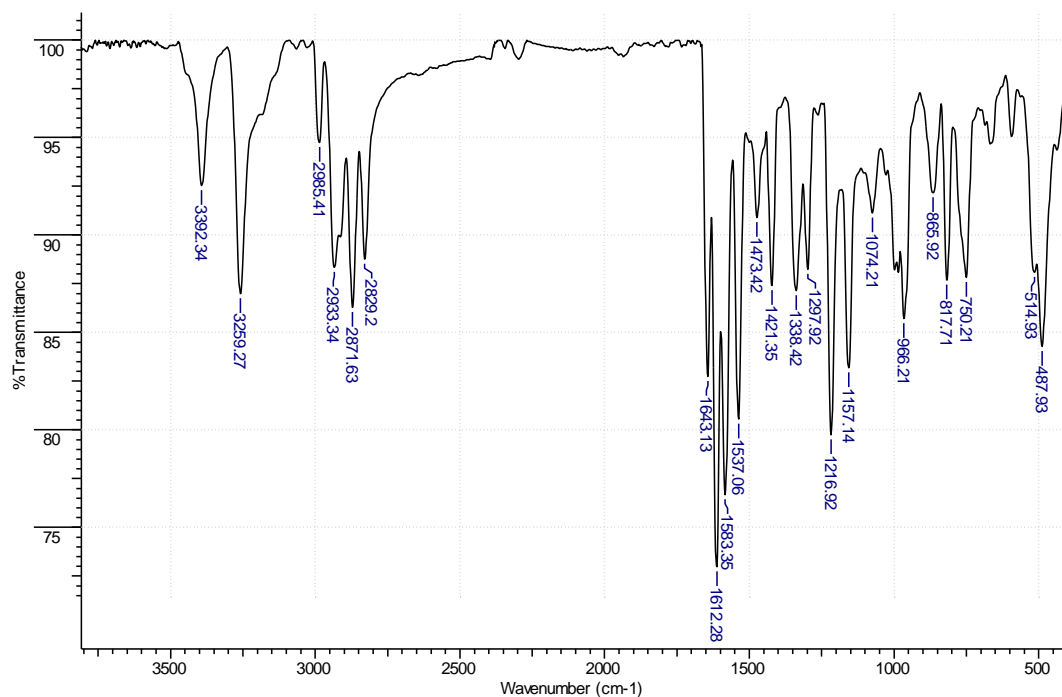


Figura 7.55. Espectro IR de $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{9})]$, tomado pastilla de KBr.

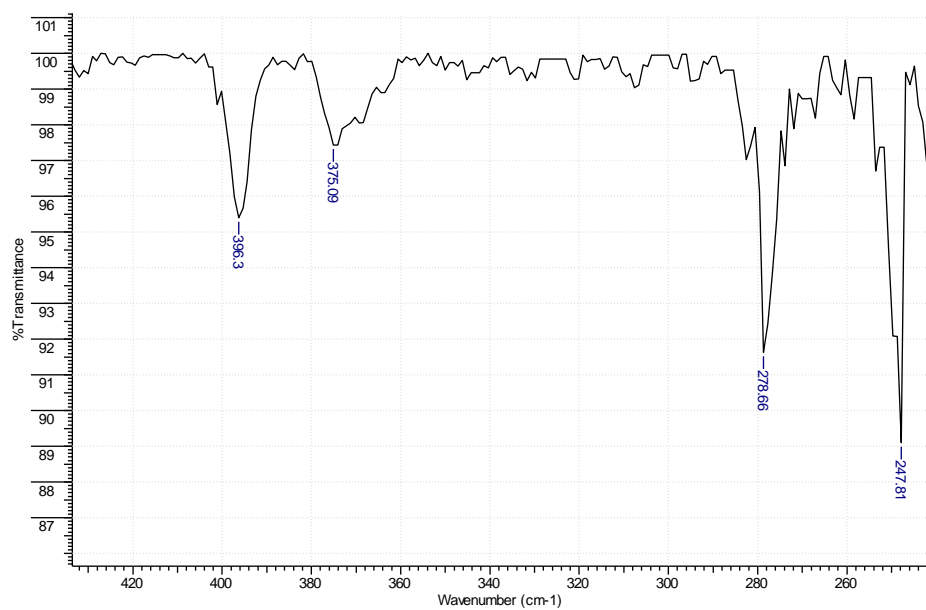


Figura 7.56. Espectro IR de $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{9})]$, entre 420 a 220 cm^{-1} , en KBr.

En la figura 7.56, se observa unas bandas a 487 y 594 cm^{-1} , que son asignadas a las vibraciones de estiramiento asimétrico de los enlaces Rh-COD. Las vibraciones de

estiramiento simétrico de los enlaces Rh-COD son observadas a 396 y 375 cm^{-1} (ver figura 7.56). Las vibraciones de estiramiento Rh-Cl se observa a 278 cm^{-1} y la del enlace Rh-N a 247 cm^{-1} .

7.9.2. RMN del Complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{9})]$

7.9.2.1. RMN ^1H del Complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{9})]$

En la figura 7.57 se muestra el espectro RMN ^1H del $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{9})]$. La asignación de las señales, se da con respecto a la figura 7.58, las señales son; a 8.67 ppm (s.a, 2H), asignada a H-11; a 8.16 ppm (d, $J = 15.4 \text{ Hz}$, 1H), asignada a H-7; 8.04 ppm (d, $J = 8.04 \text{ Hz}$ 1H), asignada a H-5; a 7.81 (s.a, 2H) asignado a los protones H-10; a 7.44 ppm (m, 3H) asignadas a los protones H-8, NH_2 , a 7.27 ppm (m, 1H), asignado al H-3, a 6.78 ppm (d, $J = 7.42 \text{ Hz}$, 1H) asignado al próton H-2; a 6.57 ppm (d.a. 1H), asignado a H-4; 4.35 ppm (s.a, 4H) C-H, COD; 2.38 ppm (s.a, 4H) C-H₂, COD; 1.92 ppm (s.a, 4H) C-H₂, COD.

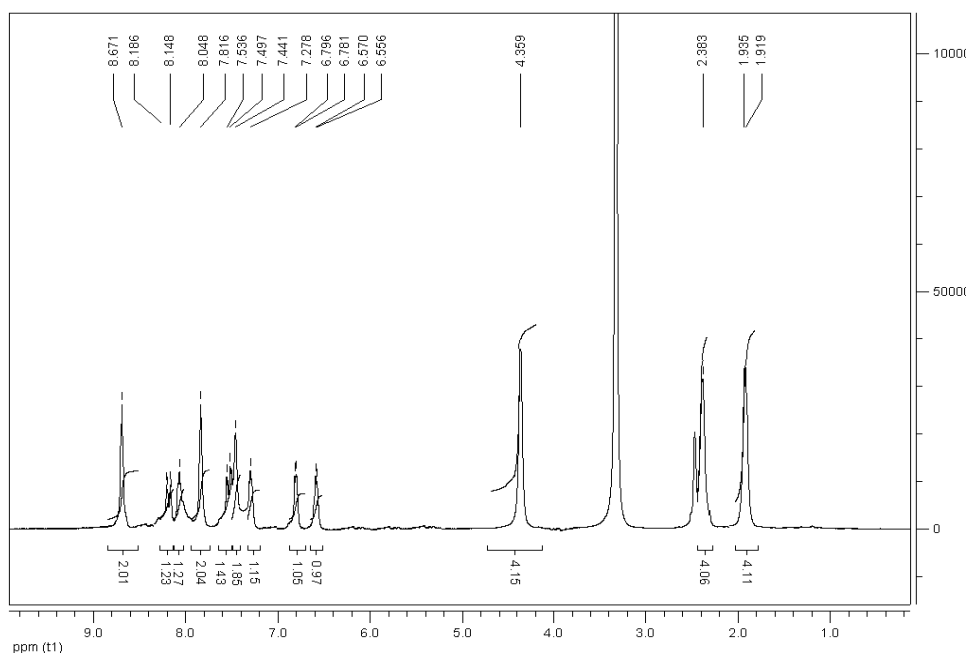


Figura 7.57. Espectro RMN ^1H de $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{9})]$, en $\text{DMSO-}d_6$

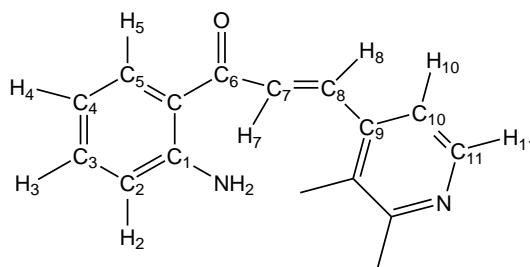


Figura 7.58. Estructura del compuesto (9)

7.9.2.2. RMN ^{13}C del Complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(9)]$

El espectro RMN ^{13}C del Complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(9)]$, se presenta en la figura 7.59. En términos generales las señales pertenecientes al ligante (9) en el espectro RMN ^{13}C , del complejo, sufren pequeños desplazamientos químicos. Los carbonos C-11 y C-10, sufren pequeños desplazamientos a campo alto, mientras el carbono C-8, sufre un desplazamiento químico a campo alto de 139.3 ppm en el ligante libre a 138.6 ppm en el complejo, siendo consistente con aumento de la densidad de carga, que puede estar relacionado con la retrodonación que realiza el metal a los orbitales π^* vacíos del anillo de la piridina.

El análisis elemental indica que hay un átomo de rodio por una molécula de chalcona (9), los espectros de IR muestran que los enlaces NH_2 , han sufrido desplazamientos, pero la forma de las bandas indica que se deben a aminas secundarias, mostrando que no hay coordinación del metal con el nitrógeno de la amina, los espectros de IR a bajas frecuencias, muestran que hay un enlace Rh-Cl, uno Rh-N, siendo consistente con la formación de un monómero, de rodio, y los estudios de RMN muestran que los protones del ligante (9), en el anillo de la piridina, sufren desplazamientos a campo bajo, indicando que la coordinación se da a través del nitrógeno piridinico. Por lo tanto, la estructura propuesta para el complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(9)]$, se muestra en la figura 7.60, la cual se optimizó usando teoría funcional de densidad DFT, con GAUSSIAN03 (G03), B3LYP, el conjunto base lanL2DZ para Rh, y el conjunto base 6-31G(d) para los átomos de C, N, Cl, H, O.

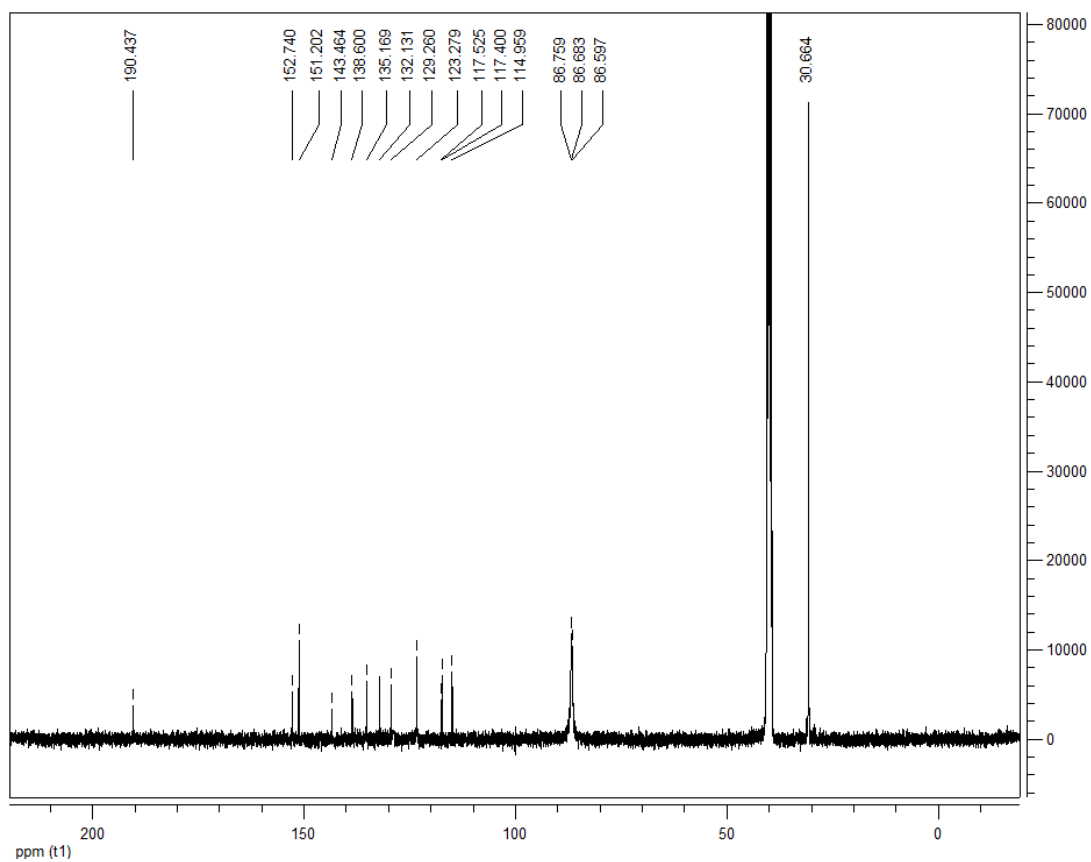


Figura 7.59. RMN ^{13}C de $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{9})]$, en $\text{DMSO-}d_6$

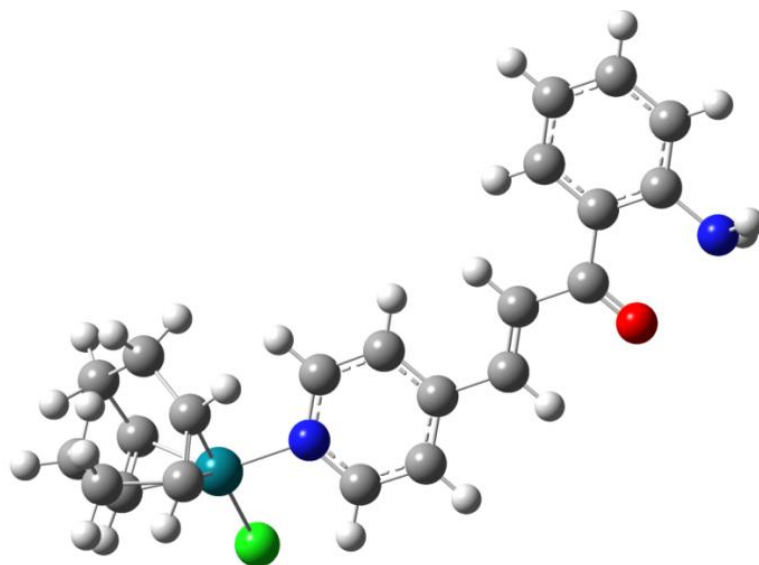


Figura 7.60. Estructura del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{9})]$

7.9.2.3 Cristalografía de rayos X del Complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{9})]$

El complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{9})]$ se cristalizó, en una difusión lenta de pentano en diclorometano, así los estudios de difracción de rayos x, muestran que la estructura del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{9})]$, es la que se observa en La figura 7.61, en donde evidentemente el rodio se une al ligando por el átomo del nitrógeno piridinico. Los ángulos de enlace, N(10)-Rh(1)-C(17), N(10)-Rh(1)-C(16), C(20)-Rh(1)-Cl(1) y C(21)-Rh(1)-Cl(1) son de 90.8; 88.9; 91.2 y 94.6° respectivamente (ver tabla 7.1), siendo consistente con una geometría cuadrado planar alrededor del átomo de rodio, siendo además similares a los reportados en literatura [3].

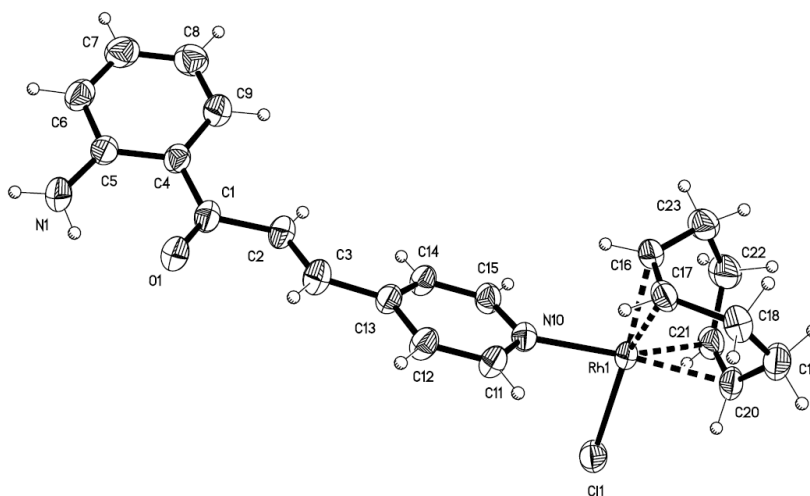


Figura 7.61. Estructura molecular del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{9})]$

En el mismo recipiente en donde se cristalizó $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{9})]$, co-cristalizó otro complejo de rodio, en donde el ligante (**9**), sufrió una hidratación en el doble enlace olefínico de la chalcona, generando el complejo de rodio conteniendo una beta hidroxiketona como ligando, como se muestra en la figura 7.62. Además cristalizó, la beta hidroxiketona libre, el cual se muestra en la figura 7.63.

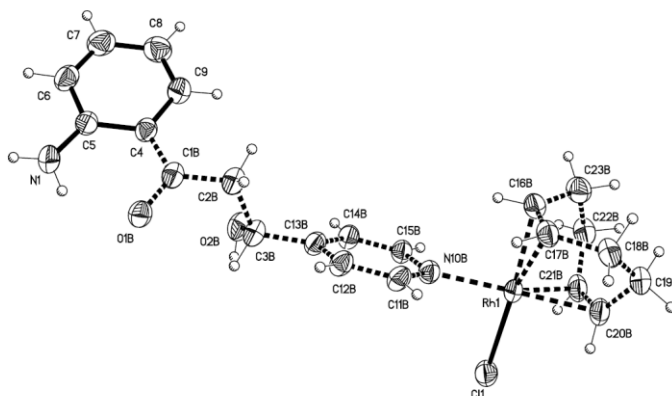


Figura 7.62. Vista de la estructura molecular del complejo de rodio con una beta hidroxicetona como ligante

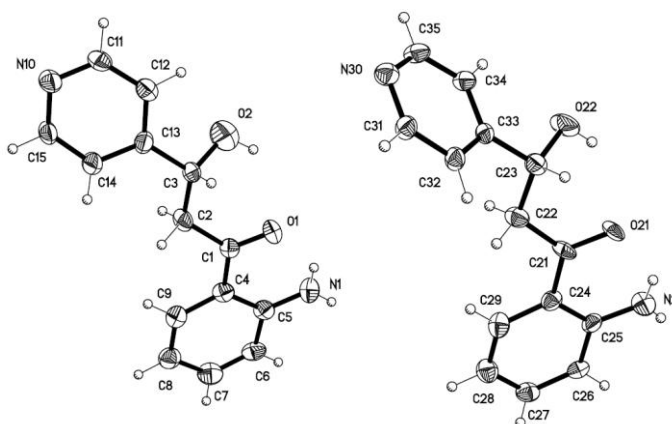


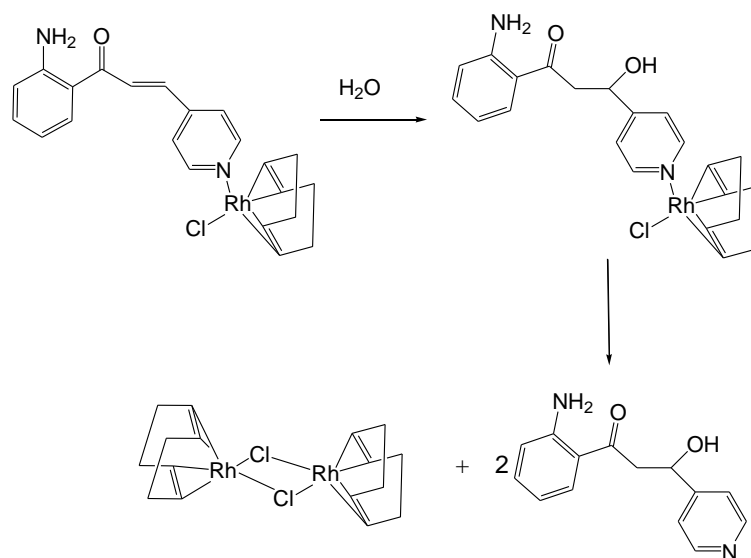
Figura 7.63. Estructura de 1-(2-aminofenil)-3-hidroxi-3-(piridin-4-il)-1-propanona

La tabla 7.1, muestra que en los dos complejos formados, (chalcona e hidroxicetona), las distancias de enlace C=C, en el ligante ciclooctadieno, *trans* a rodio son mayores que las distancias C=C *trans* a cloro, mostrando que los ligantes *N*-heterociclos, son buenos donores σ , en especial el complejo con el ligante chalcona, en donde se presenta una mayor transferencia de densidad electrónica desde el metal a los orbitales π^* de la olefina, aumentando así la distancia del enlace C=C. Además la distancia de enlace Rh-N, de la chalcona (2.098 Å), es menor a la de la hidroxicetona (2.112 Å), mostrando que en la chalcona el enlace es más fuerte que en la hidroxicetona, lo anterior es consistente, con un ligando chalcona que es un buen donador σ , y además es un buen aceptor π .

Tabla 7.1 Algunas Longitudes de enlace [\AA] y ángulos de enlace para el complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{9})]$

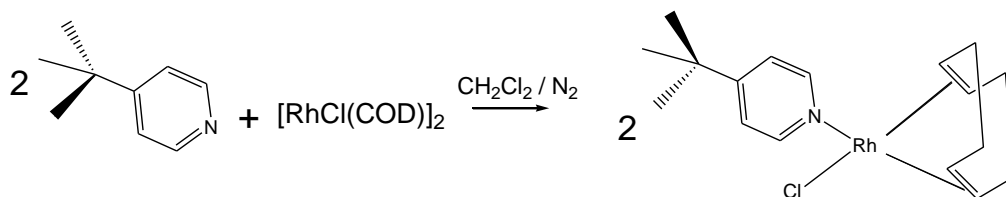
Enlace	Distancia (\AA)	Enlace	Distancia (\AA)
Rh(1)-N(10)	2.098(4)	Rh(1)-N(10B)	2.112(6)
C(16)- C(17)	1.374(6)	C(16B)-C(17B)	1.385(8)
C(20)- C(21)	1.381(7)	C(20B)-C(21B)	1.388(9)
Rh(1)-C(20)	2.127(5)	Rh(1)-C(21)	2.135(5)
Rh(1) -C(16)	2.119(5)	Rh(1)- Cl(1)	2.382(1)
Angulos de enlace		Angulos de enlace	
N(10)-Rh(1)-C(17)	90.8(4)	N(10)-Rh(1)-C(16)	88.9(5)
C(16)-Rh(1)-Cl(1)	169.8(3)	C(20)-Rh(1)-Cl(1)	91.2(2)
C(21)-Rh(1)-Cl(1)	94.6(2)	C(16)-Rh(1)-C(20)	92.1(2)
N(10)-Rh(1)-C(21)	154.3(4)	C(17)-Rh(1)-C(21)	96.6(3)

Los estudios de difracción de rayos X del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{9})]$, en donde se observa la presencia de una hidroxiketona, derivada de la chalcona ($\mathbf{9}$), que se utilizó como ligante, y la coordinación de la hidroxiketona al complejo de rodio, puede ser explicado por una posible activación de una molécula de agua, a través del sistema conjugado, también conocida como una activación β , puesto que el sistema carbonilo y alqueno, es un sistema α - β insaturado, el ataque nucleofílico se da en el carbono β , esto además se presenta porque el metal, al quitarle densidad electrónica al ligante a través del anillo piridinico, aumentará el carácter nucleofílico del carbono β , del doble enlace exocíclico, esto es corroborado por los espectros de RMN, en donde las señales del carbono β y de su protón, se han desplazado a campo bajo, siendo consistente con una pérdida de densidad electrónica, generando un carbono más electrófilico, susceptible al ataque de un nucleófilo como el agua, esta reacción de hidrólisis de la chalcona, para su conversión en la hidroxiketona, se da estando la chalcona coordinada al metal y formando un complejo de rodio con la betahidroxiketona coordinada al metal, y posteriormente la hidroxiketona se disoció del complejo como se muestra en el esquema 7.10.



Esquema 7.10. Activación de agua y formación de la beta hidroxí cetona, a partir del complejo $[\text{RhCl}(\text{COD})(\mathbf{9})]$.

**7.10. Síntesis de cloro(η^4 -1,5-ciclooctadieno)(4-*ter*butilpiridina)rodio(I),
 $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(4\text{-}t\text{bpy})]$**



Esquema 7.11. Síntesis del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(4\text{-}t\text{bpy})]$

El procedimiento es similar al del complejo con el ligante (14), con 0.1015 g (0.206 mmoles) de $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ y 0.0193 g (0.206 mmoles) de 4-*tbpy*. La solución resultante se rotoevaporó a presión hasta sequedad, y se observa la aparición de un sólido color café claro, que se lavó con éter etílico y hexano, luego se secó al vacío. El rendimiento de la reacción es del 94% con respecto al precursor de rodio. Los sólidos se dejan cristalizar en diclorometano-pentano, formándose unos cristales café-amarillos. Punto de fusión 217-218 °C. Análisis elemental para $\text{RhClC}_{17}\text{H}_{25}\text{N}$; calculado %C 65.45; % H 4.93; % N 3.63, experimental %C 65.36, %H 5.01, %N 3.67.

7.10.1 IR del complejo $\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(4\text{-}tbpy)$

En la figura 7.64 se presenta el espectro IR del complejo. La vibración de estiramiento C-H en el anillo de la 4-*tbpy* aparece a 3092 cm^{-1} , en el complejo, mientras que en el ligante libre se observa a 3078 cm^{-1} . Las vibraciones de estiramiento C=C y C=N de la 4-*tbpy*, que se presentan a 1604, 1544 y 1458 cm^{-1} , se han desplazado desde 1597, 1548, 1461 cm^{-1} , respectivamente, mostrando una tendencia a desplazarse a mayores frecuencias, además la banda que en el ligante se observa a 1548 cm^{-1} como una banda intensa, en el complejo se presenta una banda débil.

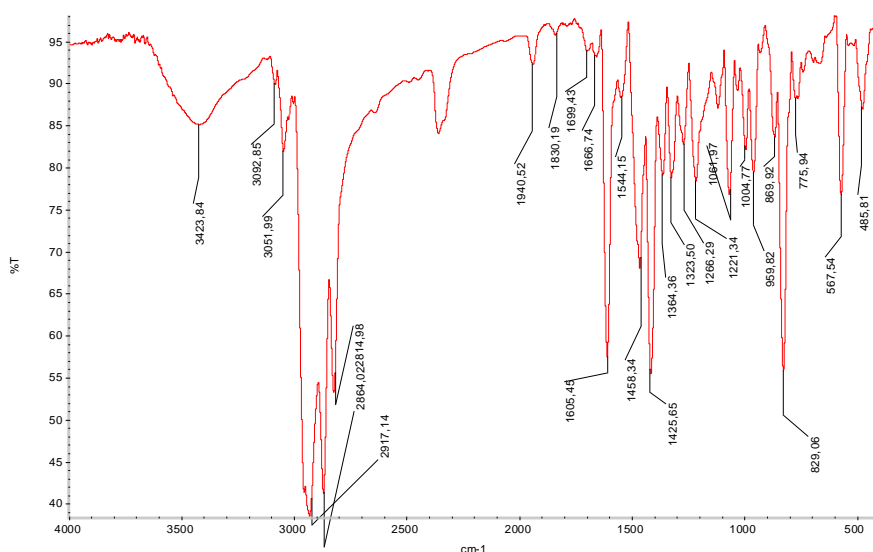


Figura 7.64. Espectro IR del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(4\text{-}tbpy)]$

En la figura 7.65, se presenta el espectro IR a bajas frecuencias del complejo $\text{RhCl}(\eta^4\text{-COD})(4\text{-}t\text{bpy})$, en donde se observan las bandas características de las vibraciones asimétricas de los enlaces Rh-COD a 567 y 485 cm^{-1} , como una banda ancha, las vibraciones simétricas de los enlaces Rh-COD a 331 y 323 cm^{-1} [2, 3]. La vibración de estiramiento del enlace Rh-Cl es observada a 278 cm^{-1} y por último la banda a 244 cm^{-1} que es asignada al estiramiento del enlace Rh-N [3, 4].

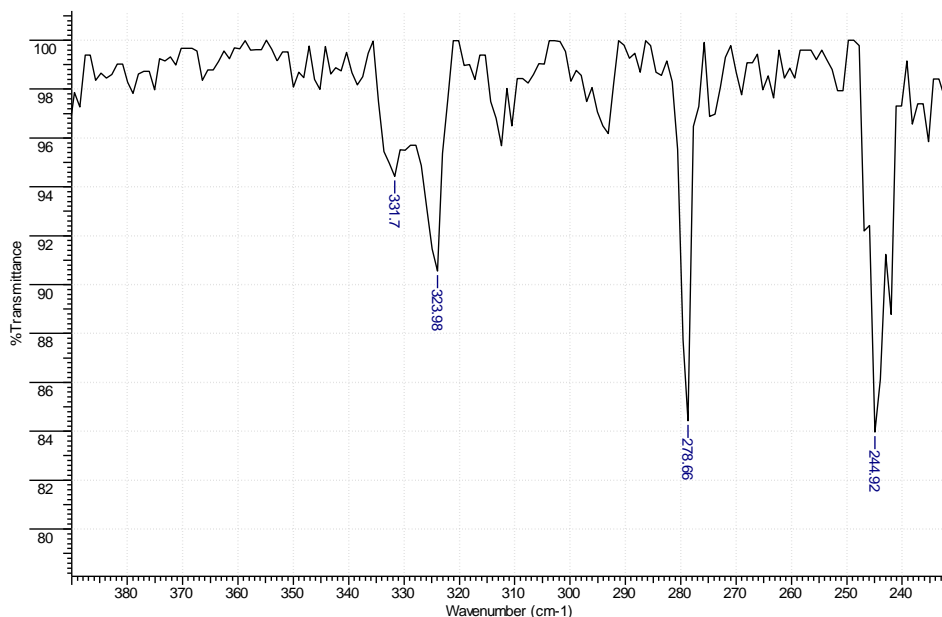


Figura 7.65. IR del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(4\text{-}t\text{bpy})]$, a bajas frecuencias

7.10.2. RMN del complejo $\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(4\text{-}t\text{bpy})$

7.10.2.1 RMN ^1H complejo $\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(4\text{-}t\text{bpy})$

El espectro RMN ^1H complejo $\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(4\text{-}t\text{bpy})$, mostrado en la figura 7.66, muestra seis señales, las cuales son asignadas así: a 8.51 ppm (d, $J=4.78$ Hz, 2H) asignadas a los protones ubicados en la posición 2 y 6 de 4-*t*bpy; a 7.41 ppm (d, $J=4.89$ Hz, 2H), asignada a los protones ubicados en las posiciones 3 y 5 de la 4-*t*bpy; a 4.22 (s.a, 4H) asignada a los protones C-H del COD; 2.39 ppm (s.a, 4 H) asignada a CH_2 del COD; a 1.87 ppm (d.a, $J= 8.10$ Hz, 4 H) asignada a CH_2 , de COD; 1.26 ppm (s. 9H) asignada a CH_3 del grupo *ter*butilo. Las señales correspondientes a los protones del anillo de la 4-*t*bpy aparecen

a 8.51 y 7.41 ppm, mientras que en el ligante libre se observan a 7.49 y 7.25 ppm, indicando que al acoplarse al metal estos protones han perdido densidad electrónica. Hecho que se da por la donación de densidad de carga que realiza la molécula a través del nitrógeno.

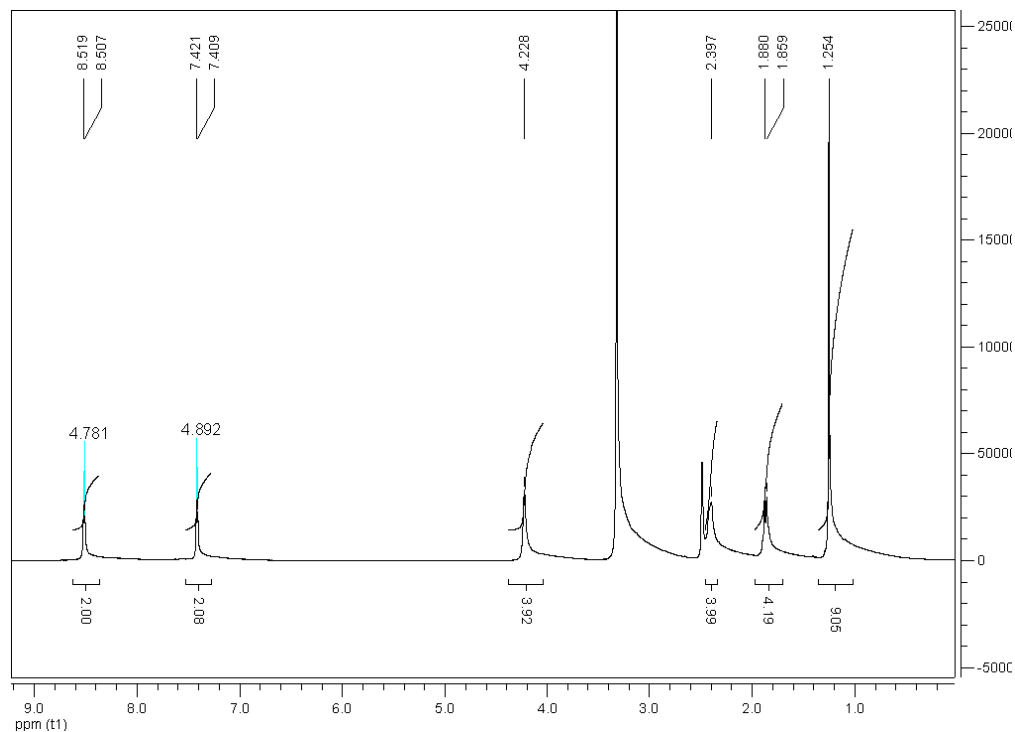


Figura 7.66. Espectro RMN ^1H de $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(4\text{-tbpy})]$, en $\text{DMSO-}d_6$

7.10.2.2 RMN ^{13}C complejo $\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(4\text{-tbpy})$

La figura 7.67, muestra el espectro de RMN ^{13}C y la asignación de las señales es a 160.8 ppm asignada a C-1 (Cq) de la 4-tbpy, a 150.4 ppm asignada a C-2 de la 4-tbpy; a 121.8 C-3 de 4-tbpy; a 83.9 ppm C-H de COD, a 35.0 asignada a C-4 (Cq) de la 4-tbpy; a 30.7 ppm asignada a los CH_2 de COD, a 30.4 ppm asignada a los CH_3 de la 4-tbpy.

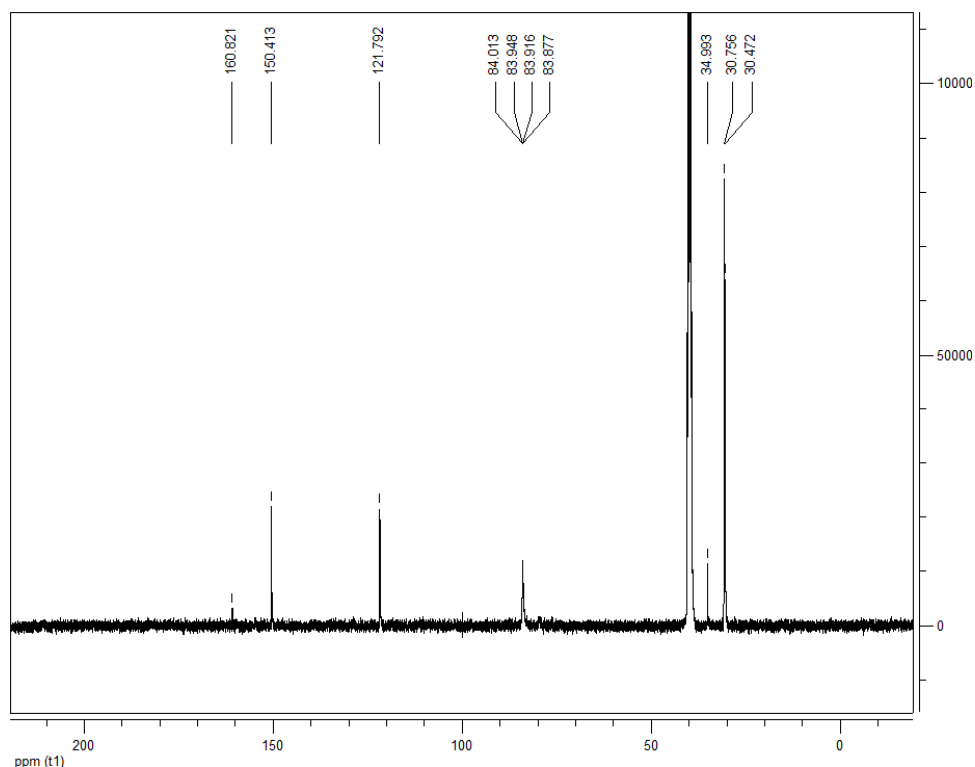


Figura 7.67. Espectro RMN ^{13}C de $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD4-}t\text{bpy})]$, en $\text{DMSO-}d_6$

7.10.3. Rayos X del complejo $\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(4\text{-}t\text{bpy})$

Los sólidos se cristalizaron en una difusión de pentano en diclorometano, generando unos cristales, los cuales se difractaron, generando la estructura molecular y la red cristalina como se muestra en la figura 7.68, algunos datos cristalinos se presentan en la tabla 7.2

La figura 7.68 muestra que el rodio presenta una geometría cuadrado planar. La tabla 7.3, muestra que las distancias de enlace Rh-C14 (2.136 \AA) y Rh-C15 (2.119 \AA), que se encuentran en una configuración *trans* al ligante $4\text{-}t\text{bpy}$ son mayores a las distancias de enlace Rh-C10 (2.100 \AA) y Rh-C11 (2.103 \AA), que están *trans* a el cloro. Además la distancia de enlace C15-C14 (1.390 \AA) es igual a la distancia de enlace C10-C11 (1.390 \AA). Por otro lado el enlace Rh-N (2.096 \AA) es menor al enlace Rh-Cl (2.369 \AA), lo anteriormente observado permite concluir que el ligante $4\text{-}t\text{bpy}$, es un buen donador σ y un buen aceptor π . La distancia de enlace Rh-N del complejo $[\text{RhCl}(\text{COD})(4\text{-}t\text{bpy})]$, 2.09 \AA , es menor a complejos de rodio con el ligante 2-aminopiridina y fosfinas, tales como los reportados por Garralda

M., en donde las distancias de enlace para Rh-N, cuando la 2-aminopiridina es monodentado es de 2.3051 Å, y cuando es didentado de 2.123 Å [6, 7]. Lo anterior indica que la 4-*tbpy*, es un buen donador σ y un buen aceptor π . Además el ligante 4-*tbpy*, presenta fuertes enlaces con el metal central, hecho que es de gran importancia en las reacciones de hidroformilación, puesto que hará parte de la especie catalíticamente activa, además por su gran carácter donador de densidad de carga aumentará la densidad electrónica en el átomo de rodio, favoreciendo las reacciones de adición oxidativa de hidrógeno, el cual es un paso determinante en las reacciones catalíticas.

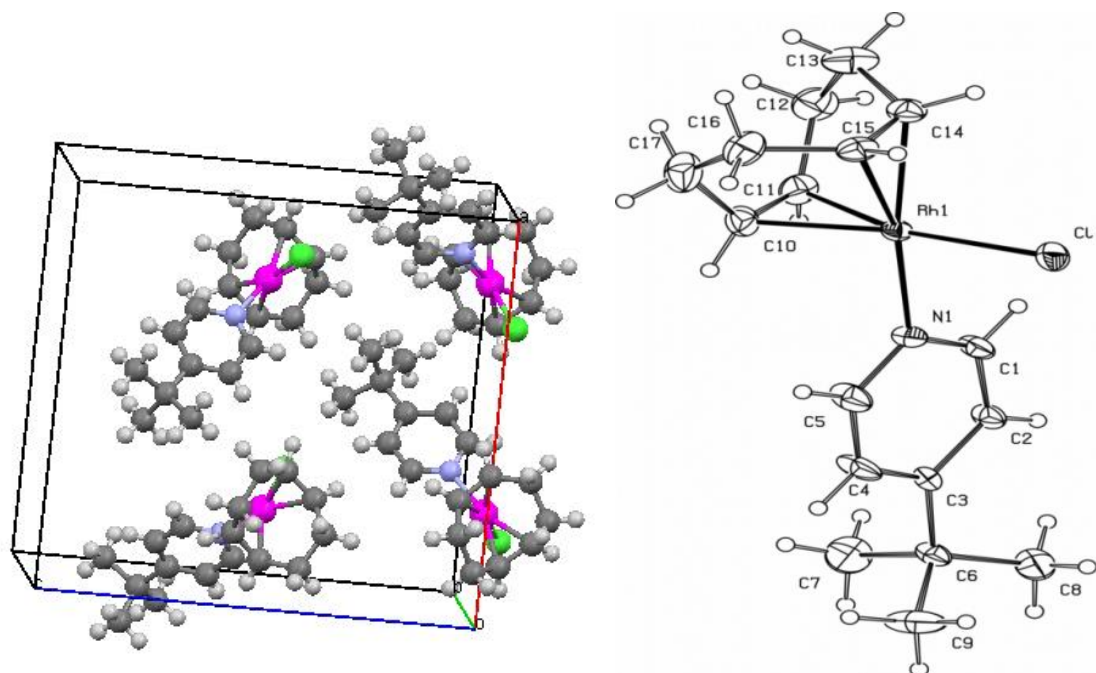


Figura 7.68. Vista de una sección de la red cristalina y la estructura molecular del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})4\text{-tbpy}]$

Contrario a lo observado en el complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{9})]$, en donde se observa que los enlaces olefínicos en el ligando COD, y que se encuentran en una configuración *trans* al nitrógeno perteneciente a la amino-chalcona (**9**), presentan una distancia de enlace mayor a la del enlace olefínico *trans* al átomo cloro (1.381 y 1.374 Å, respectivamente), en el complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\mathbf{4-tbpy})]$, las distancias de enlace de los carbonos olefinicos que están en una configuración *trans* al cloro y los carbonos olefinicos, *trans* al ligando (**4-tbpy**), son iguales (1.390 Å), indicando, que el metal no realiza una fuerte transferencia de carga a los orbitales del ligando COD, además la distancia de enlace Rh-N, en el complejo con la 4-*tbpy*,

es similar a la del complejo con el ligante (9) (2.096 y 2.098 Å°, respectivamente), así, se puede indicar que el ligando 4-*tbpy*, es un buen donador σ de densidad de carga y un pobre aceptor π , mientras que (9) se comporta como un buen donador σ de densidad electrónica y un buen aceptor π .

Tabla 7.2. Algunos datos cristalinos del complejo $\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(4\text{-}tbpy)$

Fórmula empírica	C ₁₇ H ₂₅ Cl N Rh	
Peso molecular	381.74	
Temperatura	293(2) K	
Longitud de onda	1.54184 Å	
Sistema cristalino	Ortorrómbico	
Grupo espacial	Pc a 2/1	
Dimensiones de la celda	a = 14.1149(5) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 7.9625(3) Å	$\beta = 90^\circ$.
	c = 15.1865(5) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volumen	1706.81(10) Å ³	
Z	4	
Densidad (calculada)	1.486 Mg/m ³	
Tamaño del cristal	0.40 x 0.35 x 0.12 mm ³	

Tabla 7.3. Algunas longitudes de enlace [Å] y ángulos de enlace para $[\text{RhCl}(\text{COD})(4\text{-}tbpy)]$

Enlace	Distancia (Å°)	Enlace	Distancia (Å°)
C(10)-Rh(1)	2.100(5)	C(15)-Rh(1)	2.119(5)
C(11)-Rh(1)	2.103(4)	Cl(1)-Rh(1)	2.3698(13)
C(14)-Rh(1)	2.136(5)	N(1)-Rh(1)	2.096(4)
C(10)-C(11)	1.390(10)	C(14)-C(15)	1.390(9)
Enlaces	Ángulos de enlace	Enlaces	Ángulos de enlace
N(1)-Rh(1)-C(10)	92.55(19)	N(1)-Rh(1)-C(14)	162.7(2)
N(1)-Rh(1)-C(11)	90.9(2)	C(10)-Rh(1)-C(15)	82.2(2)
C(11)-Rh(1)-C(15)	97.2(2)	C(10)-Rh(1)-C(14)	91.9(2)

7.11. CONCLUSIONES

Los complejos del tipo $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(N\text{-het})$, donde $N\text{-het}$, es 4-*ter*butilpiridina y 2,6-dimetilpirazina, presentan una geometría cuadrado planar alrededor del átomo de rodio, en donde las dos fosfinas presentan una configuración *trans*, mientras que cuando $N\text{-het}$ es 4-metilpiridina, las fosfinas poseen una configuración *cis*, esto es debido a que el ligando 4-metilpiridina, se comporta como un débil donador σ y un excelente aceptor π , lo que genera, que el metal oriente a un ligante fosfina, que es un fuerte donador σ , y un mal aceptor π , en una configuración *trans* al ligando 4-metilpiridina, liberando de esta forma densidad de carga y estabilizando al complejo.

El ligando 2,6-dimetilpirazina, se coordina al metal por el nitrógeno, que posee los metilos en posición “orto”, coordinación favorecida por los factores electrónicos, debido a que los metilos por efecto inductivo, aumentan la densidad electrónica en el nitrógeno, favoreciendo así la coordinación al metal.

Los compuestos aminochalconas y aminoindolinonas utilizadas como ligantes, potencialmente tiene dos sitios para coordinarse al metal, a través del nitrógeno del grupo amino y por el nitrógeno del anillo de la piridina, en todos los compuestos formados, se observó la coordinación por el nitrógeno de la piridina, debido a que la piridina es un buen donador σ , y un buen aceptor π , por ser un anillo π deficiente.

Los estudios de difracción de rayos X del complejo $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(4\text{-tbpy})]$, indican, que el ligante 4-*tbpy*, es un buen donador σ , y además, como el enlace C10-C11, es igual al enlace C14-C15, pero la distancia de enlace Rh-4-*tbpy*, es menor a la distancia de enlace Rh-chalcona, mostrando que la 4-*tbpy* es un buen donador σ y un excelente aceptor π .

Los resultados de la difracción de rayos X de los complejos del tipo $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(N\text{-het})]$, donde el $N\text{-het}$ son la 4-piridil-aminochalcona sin el grupo metilendioxi y su derivado hidroxiketona, se encontró que son buenos donadores σ , en especial el complejo con el ligante chalcona, en donde se presenta una mayor transferencia de densidad electrónica desde el metal a los orbitales π^* del enlace C=C del Ciclooctadieno *trans* al ligante chalcona,

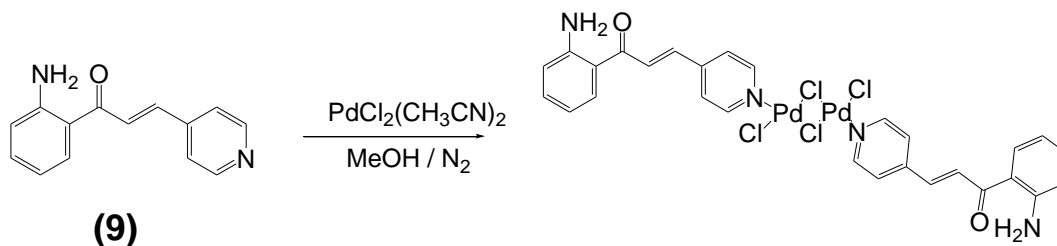
aumentando así la distancia del enlace C=C. Además la distancia de enlace Rh-N, de la chalcona (2.098 Å), es menor a la de la hidroxiketona (2.112 Å), mostrando que en la chalcona el enlace es más fuerte que en la hidroxiketona, lo anterior es consistente, con un ligando chalcona que es un buen donador σ , y además es un buen aceptor π .

BIBLIOGRAFIA

1. (a) M. Trzeciak, P. Štěpnička, E. Mieczyska, J. J. Ziolkowski, *J. Organomet. Chem.* 690, (2005), 3260–3267.
2. Y. Jiang, S. Xue, K. Yu, Z. Li, J. Deng, A. Mi, A. S.C. Chan, *J. Organomet. Chem.*, 586 (1999), 159–165.
3. (a) M. Ahlman, O. Walter, *J. Organomet. Chem.* 689, (2004), 3117; (b) D. Brodzki, G. Pannetier, *J. Organomet. Chem.* 63, (1973), 431.
4. (a) V. K. Srivastava, R. S. Shukla, H. C. Bajaj, R. V. Jasra, *Applied Cat. A: General*, 282, (2005), 31. (b) B. Denise, G. Pannetier, *J. Organomet. Chem.* 63 (1973), 423. (c) D. A. Long, E. L. Thomas, *Trans faraday Soc.*, 59, (1963), 782.
5. (a) D. B. Powell, T.J. Leedham, *Spectrochim Acta* 28A, (1972), 337., (b), E. spinner, *J. Chem. Soc.*, (1963), 3860
6. M. A. Garralda, R. Hernández, L. Ibarlucea, E. Pinilla, M. R. Torres, M. Zarandona, *Organometallics* 26, (2007), 5369.
7. (a) B. Bantu, K. Wurst, M. Buchmeiser, *J. Organomet. Chem.*, 692, (2007), 527.; (b) M. Beller, H. Trauthwein, M. Eichberger, C. Breindl, T. E. Müller, Alexander Zapf, *J. Organomet. Chem* 566, (1998), 277.

8. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE PALADIO

8.1. Síntesis del complejo dicloro-[(PdCl₂)(9)]₂



Esquema 8.1. Síntesis de [(PdCl₂)(9)]₂

Se pesó 53.8 mg (0.240 mmoles) de **(9)**, (naranja), se disolvió en metanol (1 mL) y se adicionó a una solución de 35.6 mg (0.138 mmoles) de [PdCl₂(CH₃CN)₂] (amarillo) disuelto en 3 mL de metanol. La solución translúcida inicialmente presenta un color naranja oscuro y después de 15 minutos de agitación a temperatura ambiente en atmósfera de nitrógeno, cambió a café-amarillo y se observó la formación de un sólido de color café-rojizo, después de dos horas de agitación el sólido se filtra y se lavó con diclorometano, y se obtuvo un sólido café-rojizo claro, que pesó 51.86 mg, para un rendimiento del 95.6%, con respecto al precursor de paladio. El punto de fusión del sólido fue de 268.7-270.1 °C (ligante libre 218-219 °C). Análisis elemental, calculado %C 42.08; %H 2.50; %N 7.01, experimental %C 42.45; %H 2.43; %N 7.25. Para la formula molecular (PdCl₂C₁₄H₁₂N₂O)₂.

8.1.1. Espectroscopia IR del complejo [(PdCl₂)(9)]₂

El espectro IR del complejo [(PdCl₂)(9)]₂ (ver figura 8.1), presenta las frecuencias vibracionales correspondientes del ligante, indicando la coordinación al metal. La vibración asimétrica del enlace NH₂, que en el ligante libre se observa a 3386 cm⁻¹, en el complejo es observada a 3448 cm⁻¹, este desplazamiento de alrededor de 60 cm⁻¹, a mayores frecuencias, es consistente con el fortalecimiento del enlace N-H, éste fenómeno también es observado en la vibración simétrica del enlace N-H, el cual se ha desplazado aproximadamente en 100 cm⁻¹ a mayores frecuencias, con respecto al ligante libre.

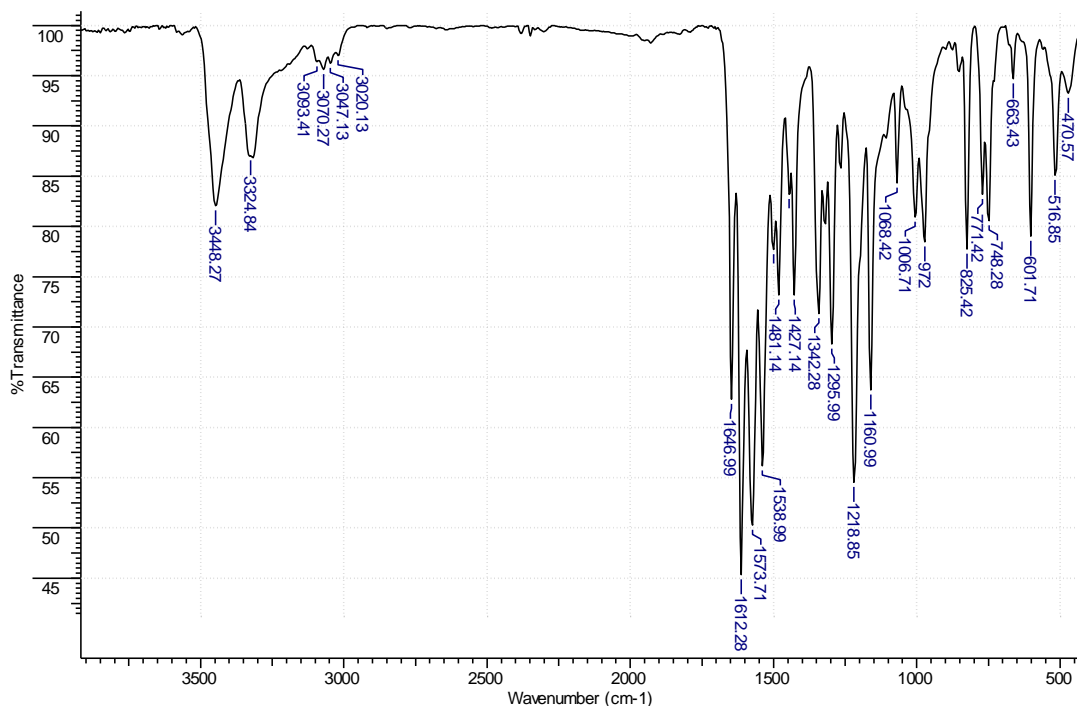


Figura 8.1. Espectro IR del complejo $[\text{PdCl}_2(\mathbf{9})]_2$, en pastilla de KBr.

Las vibraciones de estiramiento C=N y C=C del anillo de la piridina son observados a 1612, 1573 y 1538 cm^{-1} . Las cuales se han desplazado a menores frecuencias, con respecto al ligante libre, indicando que los enlaces se han debilitado.

La figura 8.2, muestra el espectro IR a bajas frecuencias del complejo $[\text{PdCl}_2(\mathbf{9})]_2$, en donde se observan cuatro bandas, las cuales se asignan de la siguiente manera: banda observada a 334 cm^{-1} , es consistente con la vibración del enlace Pd-Cl terminal, $[\nu_t(\text{Pd-Cl})]$ y las bandas observadas a 303 y 280 cm^{-1} , son consistente con vibraciones de estiramiento Pd-Cl puente $[\nu_b(\text{Pd-Cl})]$, en donde la banda a 280 cm^{-1} , es asignada con la vibración del enlace $\nu_b(\text{Pd-Cl})$, en donde el cloro puente está ubicado *trans* a él ligando *N*-heterociclo. Por lo tanto, el diméromo $[\text{PdCl}_2(\mathbf{9})]_2$, tiene dos cloros tipo puente, dos cloro terminales y los ligandos *N*-heterociclos se encuentran en una configuración *trans*, así cada paladio posee una geometría cuadrado planar, y la simetría del complejo es C_{2h} , ya que posee un eje C_2 , pero no posee un C_2 perpendicular al eje principal y tiene un plano especular perpendicular al eje principal.

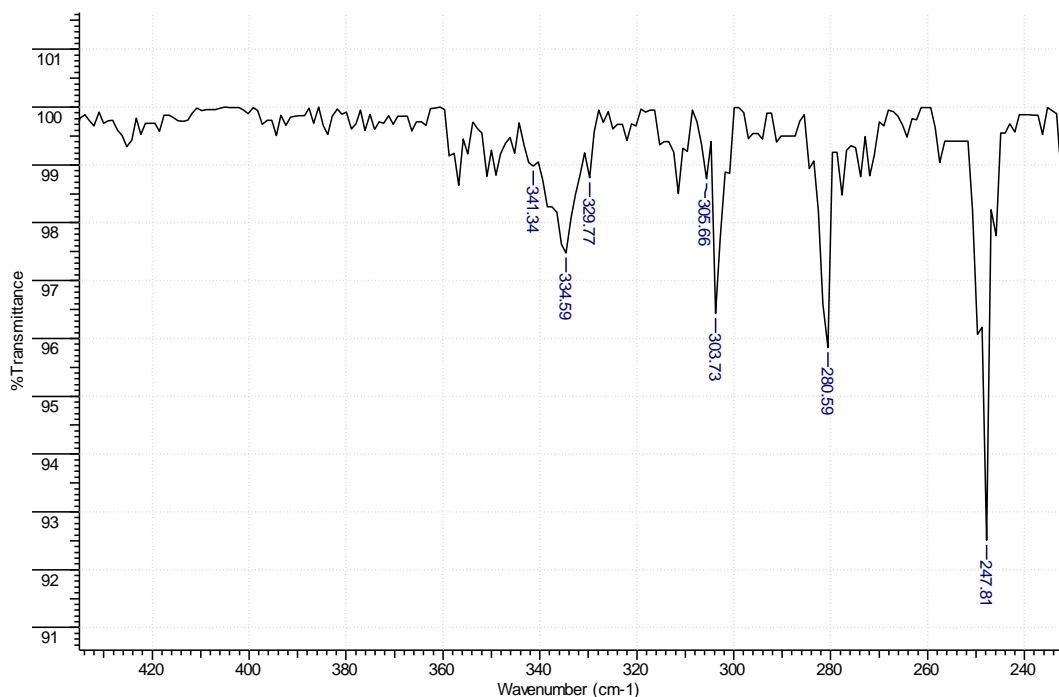


Figura 8.2. Espectro IR del complejo $[\text{PdCl}_2(\mathbf{9})]_2$, en pastilla de KBr.

De acuerdo a la literatura, los metales de transición cuando están enlazados a los halógenos, tienden a formar enlaces tipo puente, M-X, los cuales se pueden analizar por la espectroscopia IR. En donde las frecuencias de estiramiento M-X tipo puente $[\nu_b(\text{M-X})]$, son menores que las frecuencias de estiramiento M-X terminal $[\nu_t(\text{M-X})]$ [1]. Además, complejos planares del tipo *trans*- $\text{M}_2\text{X}_4\text{L}_2$, con una simetría C_{2h} , en el centro metálico, poseen tres bandas de absorción M-X, activas en el IR, una banda $\nu_t(\text{M-X})$ y dos $\nu_b(\text{M-X})$, en el rango de 360 a 294 cm^{-1} [2, 3].

8.1.2 Espectrometría FAB- masas positivo del complejo $[(\text{PdCl}_2)(\mathbf{9})]_2$

En la figura 8.3, se presenta el espectro FAB+, del complejo $[(\text{PdCl}_2)(\mathbf{9})]_2$, donde se observa una señal a 799 m/z , siendo consistente con la masa molecular del diméromo, como se representa en la figura 8.4. En donde se muestra una posible formación del pico base 307 m/z .

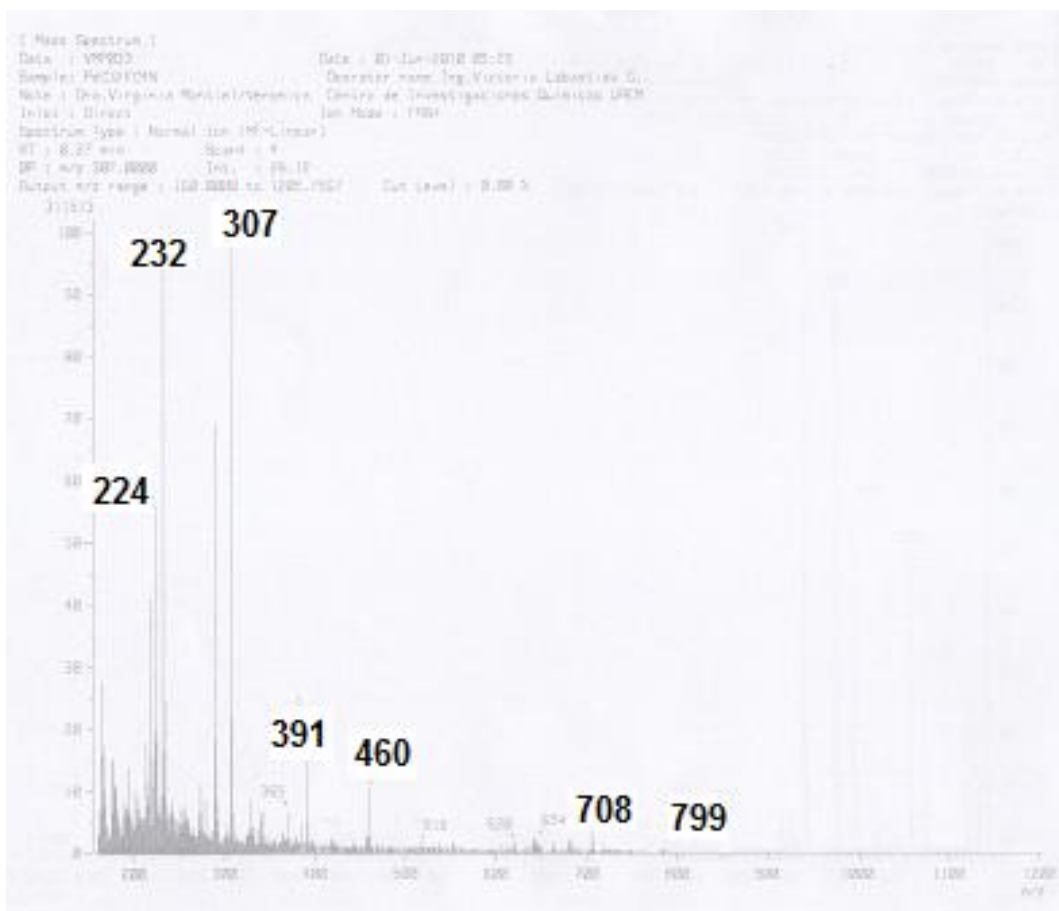


Figura 8.3. Espectro FAB+ del complejo $[(\text{PdCl}_2)(\mathbf{9})]_2$.

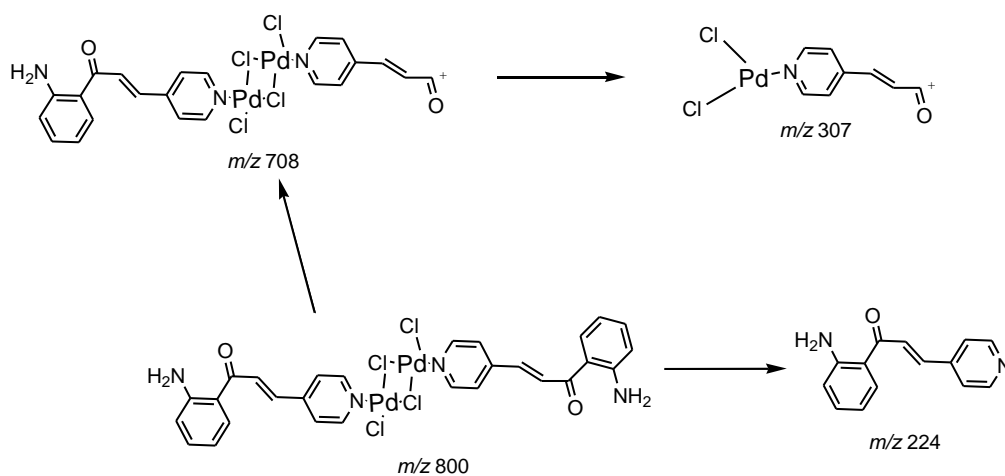


Figura 8.4. Rompimientos en el espectro FAB+ del complejo $[(\text{PdCl}_2)(\mathbf{9})]_2$.

8.1.3. Espectroscopia RMN del complejo $[(\text{PdCl}_2)(\mathbf{9})]_2$

8.1.3.1 RMN ^1H del complejo $[(\text{PdCl}_2)(\mathbf{9})]_2$

El espectro de RMN ^1H del complejo $[\text{PdCl}_2(\mathbf{9})]_2$, presenta once señales, dos señales más que las observadas en el ligante libre (ver figura 8.5), la asignación de las señales se da a continuación: a 8.76 ppm (d, $J = 6.06$ Hz, 1H) asignada al protón H-11'; a 8.66 ppm (d.a, 1H) asignada al protón H-11; a 8.18 ppm (d, $J = 15.6$ Hz, 1H) asignada al protón H-7; a 8.03 ppm (d, $J = 7.8$ Hz, 1H) asignada al protón H-5; a 7.92 ppm (d.a, $J = 6.2$ Hz, 2H) asignada al protón H-10; a 7.53 ppm (d, $J = 15.3$ Hz, 1H) asignada al protón H-8, a 7.37 ppm (s, 2H) asignada a los protones del grupo NH_2 (H-1), a 7.29 ppm (t, 1H) asignada al protón H-3; a 6.81 ppm (d, $J = 8.35$ Hz, 1H) asignada al protón H-2; a 6.59 ppm (t, 1H) asignada al protón H-4.

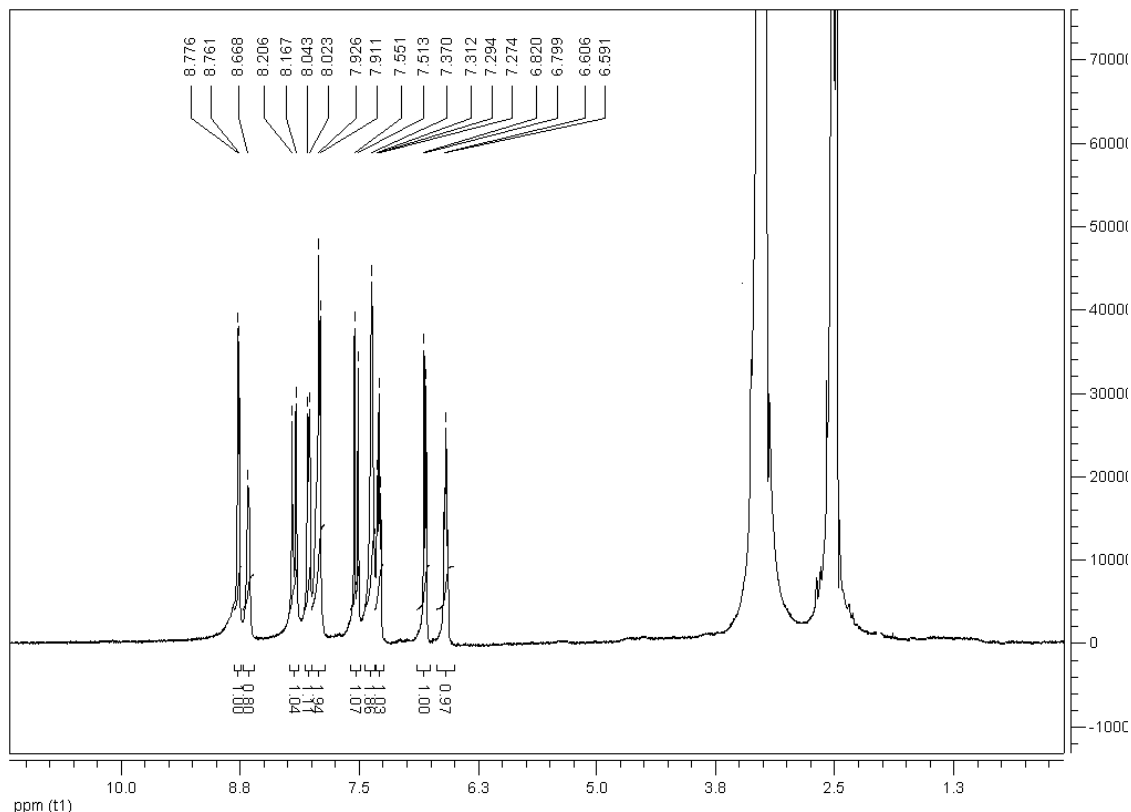


Figura 8.5. Espectros RMN ^1H , de $[\text{PdCl}_2(\mathbf{9})]_2$, solvente $\text{DMSO}-d_6$.

En el espectro ^1H RMN del complejo se observa que los protones H_{11} y $\text{H}_{11'}$, presentan diferente ambiente químico, por lo tanto ya no se observan como un doblete que integra para dos protones a 8.64 ppm, como es observado en el ligante libre(9), sino que se observa un doblete que integra para un protón a 8.76 ppm, ($J= 6.06$ Hz, $\text{H}_{11'}$) y otro doblete a 8.64 ppm (H_{11}) que integra para un protón (ver figura 8.6), lo anterior confirma lo observado en el espectro de IRr, en donde el metal se une al ligante (9) a través del nitrógeno de la piridina, además, que los protones H-11 y H-11', presenten diferentes desplazamientos químicos, indica que un protón esta cercano a un cloro puente y el otro a un cloro terminal.

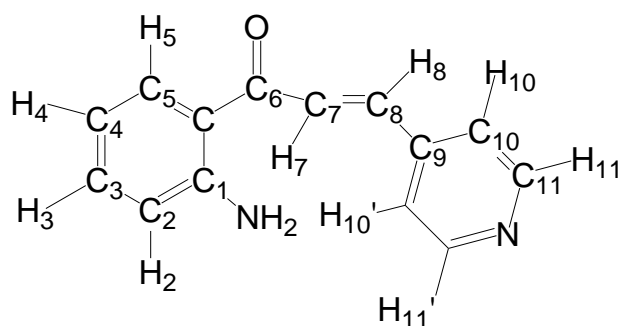


Figura 8.6. Estructura del ligante (9), coordinado al complejo $[\text{PdCl}_2(\text{9})]_2$

8.1.3.2. RMN ^{13}C del complejo $[(\text{PdCl}_2)(\text{9})]_2$

El espectro de RMN ^{13}C del complejo $[\text{PdCl}_2(\text{9})]_2$, presenta 14 señales, igual que en el espectro de ^1H RMN dos más que el ligante libre, las cuales se observan en la figura 8.7 y su asignación es: a 190 ppm asignada a $\text{C}=\text{O}$; a 153.5 ppm asignada a C-9; a 152.8 ppm asignada a C-11, a 152.7 ppm asignada a C-11'; a 145.8 ppm asignada a C-1; a 137.1 ppm asignada a C-8; a 135.2 ppm asignada a C-3; a 132.0 ppm asignada a C-5; a 131.3 ppm asignada a C-7; a 124.1 ppm asignada a C-10; a 117.6 ppm asignada a C-5'; a 117.4 ppm asignada a C-2; a 115.0 ppm asignada a C-4.

Las señales correspondientes a los carbonos C-11 y C-11', se presentan a 152.5 y 152.8 ppm, mientras que en el ligante libre se observa a 151.3 ppm, mostrando que hay una pérdida de densidad electrónica, indicando que el ligando (9), se comporta como un donador σ de densidad de carga, ahora, los desplazamientos químicos de los carbonos C-10 y C-10',

también sufren desplazamientos a campo bajo, confirmando, que la coordinación al paladio se da a través del nitrógeno del anillo de la piridina, además se puede indicar que el ligante se comporta como un buen donador σ , y un pobre aceptor π .

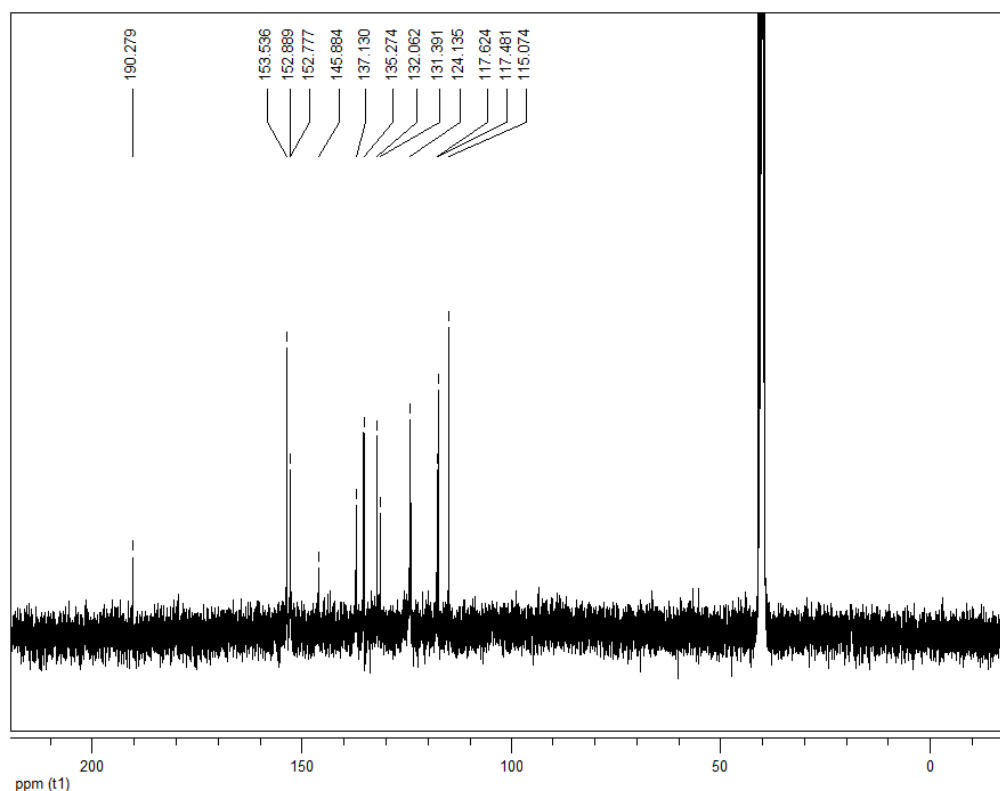


Figura 8.7. Espectro RMN ^{13}C , de $[\text{PdCl}_2(\mathbf{9})]_2$, solvente $\text{DMSO}-d_6$

El análisis elemental indica que hay un paladio por cada molécula del ligante, además en la espectrometría de masas se observa que la masa molecular del complejo, es consistente con dos átomos de paladio, cuatro átomos de cloro y dos moléculas de ligante. El espectro Ir indica que hay dos átomos de cloro puente y un terminal, Los datos espectroscópicos indican que la estructura de la molécula es la de un dímero de paladio cuadrado planar, en donde los dos ligantes se encuentran en posición *trans*, y la estructura del complejo es *trans*- $[(\text{PdCl}_2)(\mathbf{9})]_2$, con una simetría C_{2h} , como se muestra en la figura 8.8.

En la figura 8.8, se observa claramente que los protones que se encuentran en posición “orto” al nitrógeno de la piridina, son afectados de diferente manera, por los átomos de cloro,

debido a que uno es un cloro terminal, mientras que el otro es un cloro puente, lo que se ve reflejado en los espectros de rmn, en especial el rmn protónico, en donde los protones ya no se ven como un doblete que integra para dos protones, sino dos dobletes que integran para un protón cada uno. El cloro terminal por poseer mayor movilidad podrá acercarse más al protón que esta más cerca de él, mientras que el cloro puente, no tiene esa capacidad de movimiento, además tiene su densidad electrónica implicada en el enlace puente. La figura 8.7, muestra la estructura del complejo, la cual se optimizó usando teoría funcional de densidad DFT, con GAUSSIAN03 (G03), B3LYP, el conjunto base lanL2DZ para Pd, y el conjunto base 6-31G(d) para los átomos de C, N, Cl, H, O.

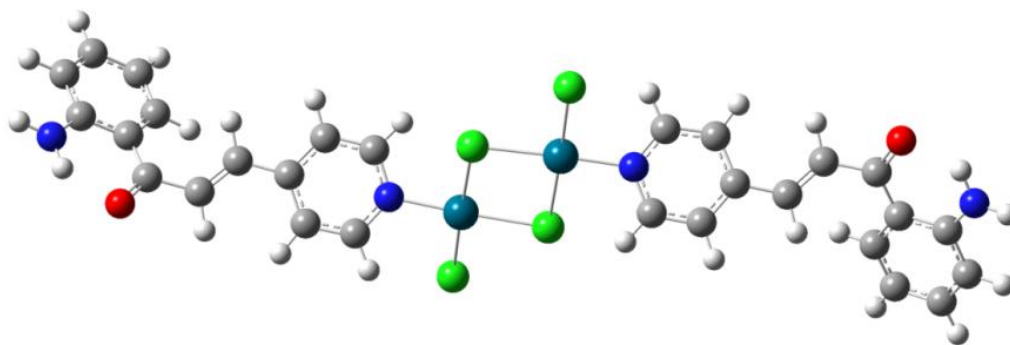
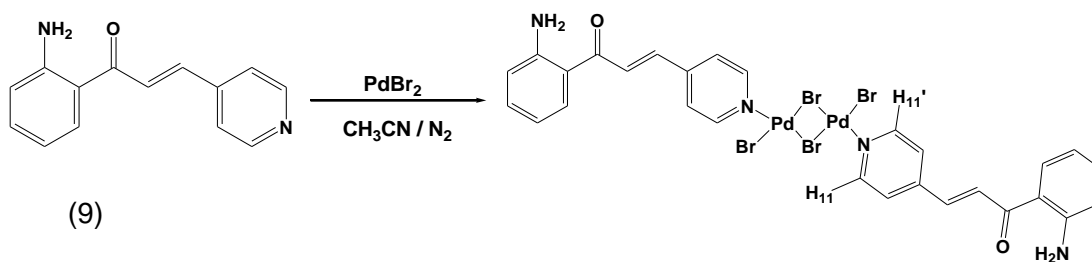


Figura 8.8. Estructura del complejo $[\text{PdCl}_2(\mathbf{9})]_2$, realizada con gaussian 03.

8.2. Síntesis del complejo $[(\text{PdBr}_2)(\mathbf{9})]_2$



Esquema 8.2. Síntesis de $[(\text{PdBr}_2)(\mathbf{9})]_2$

Se pesó 52.6 mg (0.197 mmoles) de PdBr_2 , y se le adiciona 3 mL de acetonitrilo, y se deja en agitación a temperatura ambiente en atmósfera de nitrógeno por dos horas, en donde la solución inicialmente grisácea cambia a un color amarillo, luego se adiciona 44.2 mg (198

mmoles) del ligante **(9)** ((Z)-2-((piridin-4-il)metilen)indolin-3-ona, naranja oscuro). La solución inicialmente amarilla cambia a un color naranja oscuro, con la formación de un sólido naranja claro. Después de dos horas de agitación a temperatura ambiente, los sólidos se filtran y se lavan con acetonitrilo y metanol. Los sólidos naranja claro pesaron 83.4 mg para un rendimiento del 86%. Análisis elemental calculado %C 34.28, % H 2.27, %N 5.64; experimental %C 34.52, % H 2.53, %N 5.88, para la formula molecular $C_{28}H_{24}Br_4N_4O_2Pd_2$.

8.2.1. Espectroscopia IR del complejo $[(PdBr_2)(9)]_2$

El espectro IR del complejo $[(PdBr_2)(9)]_2$ (ver figura 8.9), presenta las frecuencias vibracionales correspondientes del ligante, con desplazamientos, indicando la coordinación al metal. La vibración asimétrica del enlace NH_2 , que en el ligante libre se observa a 3386 cm^{-1} , en el complejo se observa a 3438 cm^{-1} , este desplazamiento de alrededor de 50 cm^{-1} , a mayores frecuencias, es consistente con el fortalecimiento del enlace N-H, éste fenómeno también es observado en la vibración simétrica del enlace N-H, el cual se ha desplazado aproximadamente en 100 cm^{-1} a mayores frecuencias, con respecto al ligante libre.

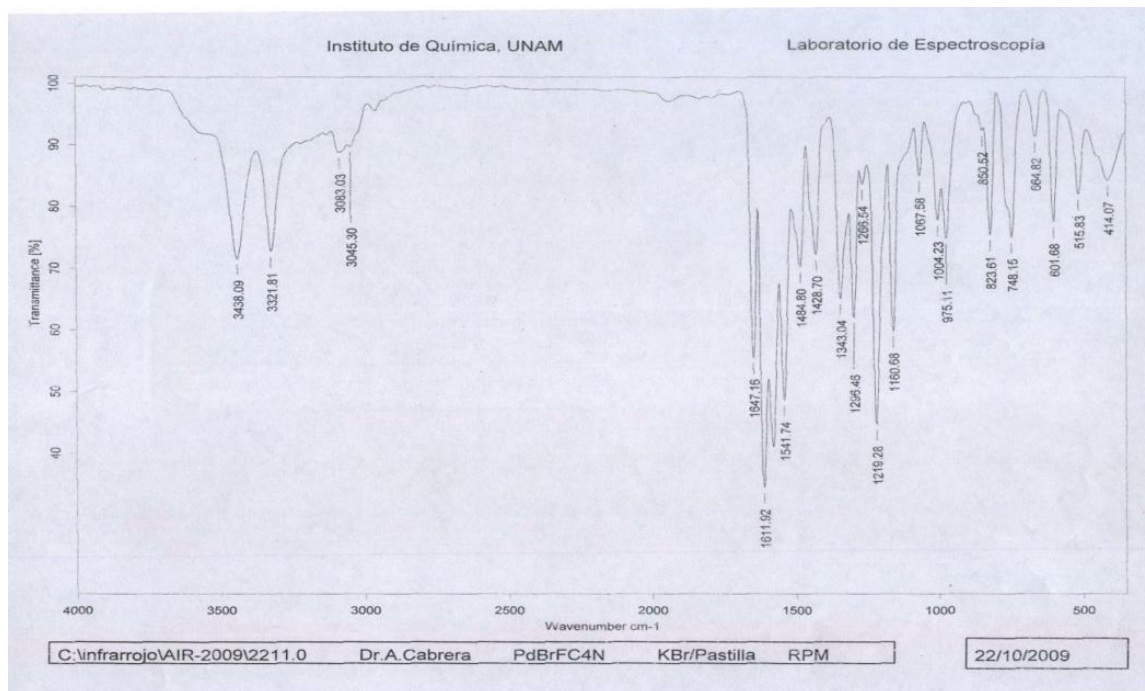


Figura 8.9. Espectro IR del complejo $[(PdBr_2)(9)]_2$, tomado en pastilla de KBr.

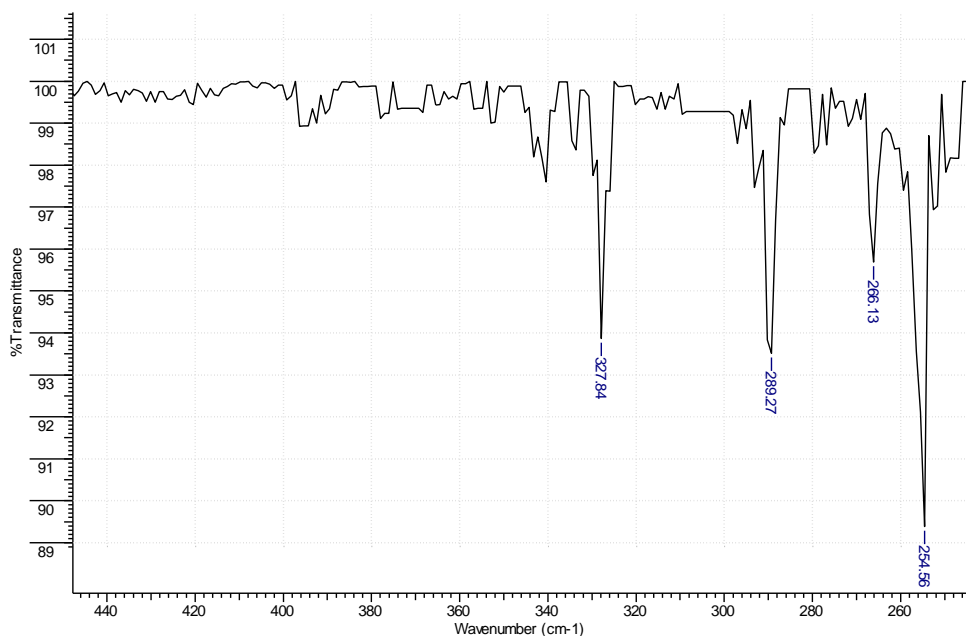


Figura 8.10. Espectro IR a bajas frecuencias de $[\text{PdBr}_2(\mathbf{9})]_2$, tomado en KBr.

La figura 8.10, muestra el espectro IR bajas frecuencias del complejo $[\text{PdBr}_2(\mathbf{9})]_2$, en donde se observa el mismo patrón al del compuesto $[\text{PdCl}_2(\mathbf{9})]_2$, en donde se presentan desplazamientos a menores frecuencias de las vibraciones correspondientes a los enlaces Pd-Br puente (289 y 266 cm^{-1}) y Pd-Br terminal (327 cm^{-1}), además se observa que la frecuencia vibracional Pd-N (254 cm^{-1}) ha aumentado, indicando que el enlace Pd-N se ha fortalecido con respecto al complejo $[\text{PdCl}_2(\mathbf{9})]_2$. Las frecuencias vibracionales observadas en esta región son consistentes con un dimérotipo *trans*- PdBr_4L_2 , similar a la observada al complejo $[\text{PdCl}_2(\mathbf{9})]_2$.

8.2.2. Espectrometría FAB masas del complejo $[(\text{PdBr}_2)(\mathbf{9})]_2$

El espectro FAB masas, realizado con ionización por impacto electrónico, muestra que la masa de 980 m/z , es consistente con un dimérotipo (ver figura 8.11). En la figura 8.12 se realiza la interpretación de algunos rompimientos del complejo $[(\text{PdBr}_2)(\mathbf{9})]_2$. En donde se observa una masa de 980 m/z , que es consistente con el peso molecular del dimérotipo, el cual sufre la pérdida de un átomo de bromo generando la especie de masa 900 m/z . El pico base corresponde a la masa del ligando 224 m/z .

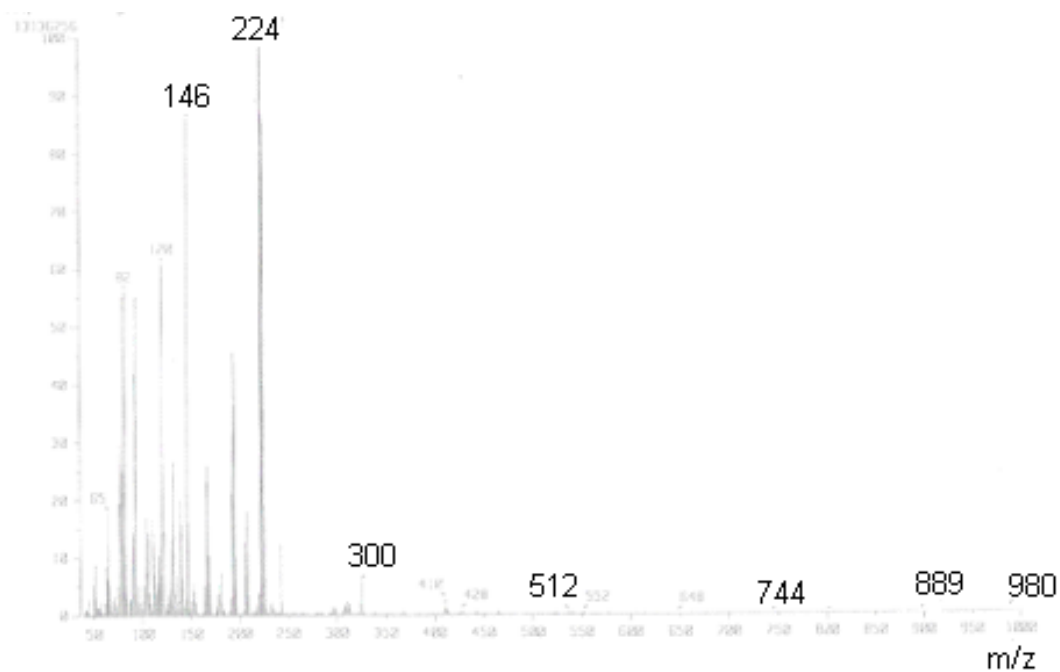


Figura 8.11. Espectros FAB masas positivo del complejo $[\text{PdBr}_2(\mathbf{9})]_2$

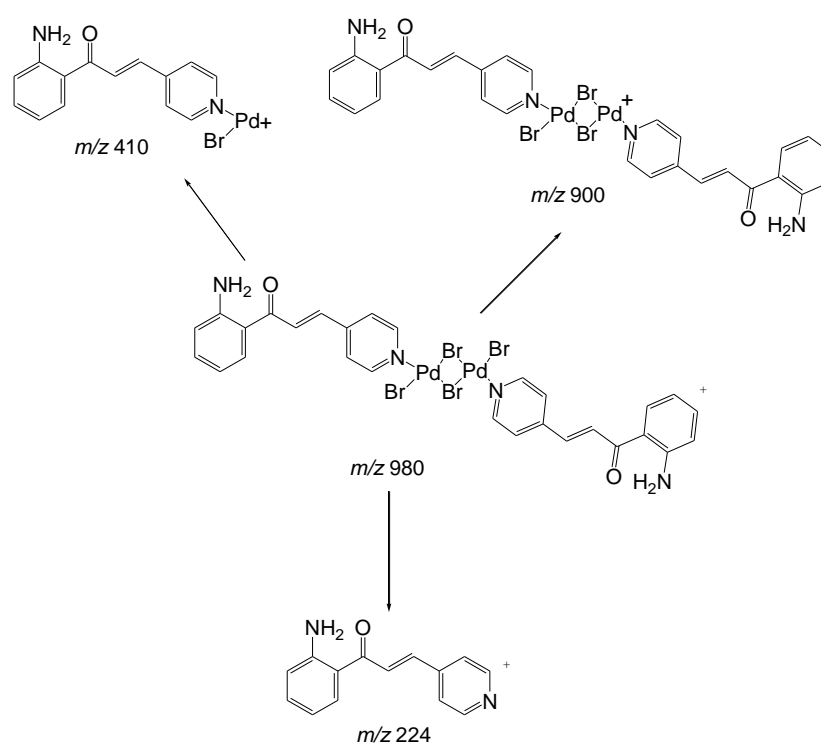


Figura 8.12. Interpretación del FAB masas positivo del complejo $[(\text{PdBr}_2)(\mathbf{9})]_2$.

8.2.3 Espectroscopia RMN del compuesto $[\text{PdBr}_2(\mathbf{9})]_2$

8.2.3.1 RMN ^1H del compuesto $[\text{PdBr}_2(\mathbf{9})]_2$

El espectro de RMN ^1H del complejo $[\text{PdBr}_2(\mathbf{9})]_2$, presenta once señales, las cuales se observan en la figura 8.13 y la asignación de las señales se da a continuación: a 8.86 ppm (d, $J= 6.23$ Hz, 1H) asignada al protón H-11'; a 8.71 ppm (d, $J= 5.99$ Hz 1H) asignada al protón H-11; a 8.27 ppm (d, $J= 15.55$ Hz; 1H) asignada al protón H-7; a 8.10 ppm (d, 1H, $J= 8.07$ Hz) asignada al protón H-5; a 8.00 ppm (d.a, $J= 6.32$ Hz, 2H) asignada a los protones, H-10 y H-10'; a 7.53 ppm (d, $J= 15.3$ Hz, 1H) asignada al protón H-8; a 7.53 ppm (s.a, 2H) asignadas a los protones de NH_2 ; a 7.31 ppm (t, 1H) asignada al protón H-3; a 6.81 ppm (d, $J= 8.35$ Hz, 1H) asignada al protón H-2; a 6.59 ppm (t, 1H) asignada al protón H-4.

El espectro presenta las características similares a las observadas en el complejo $[\text{PdCl}_2(\mathbf{9})]_2$, pero los desdoblamiento para los protones H-11' están bien definidos.

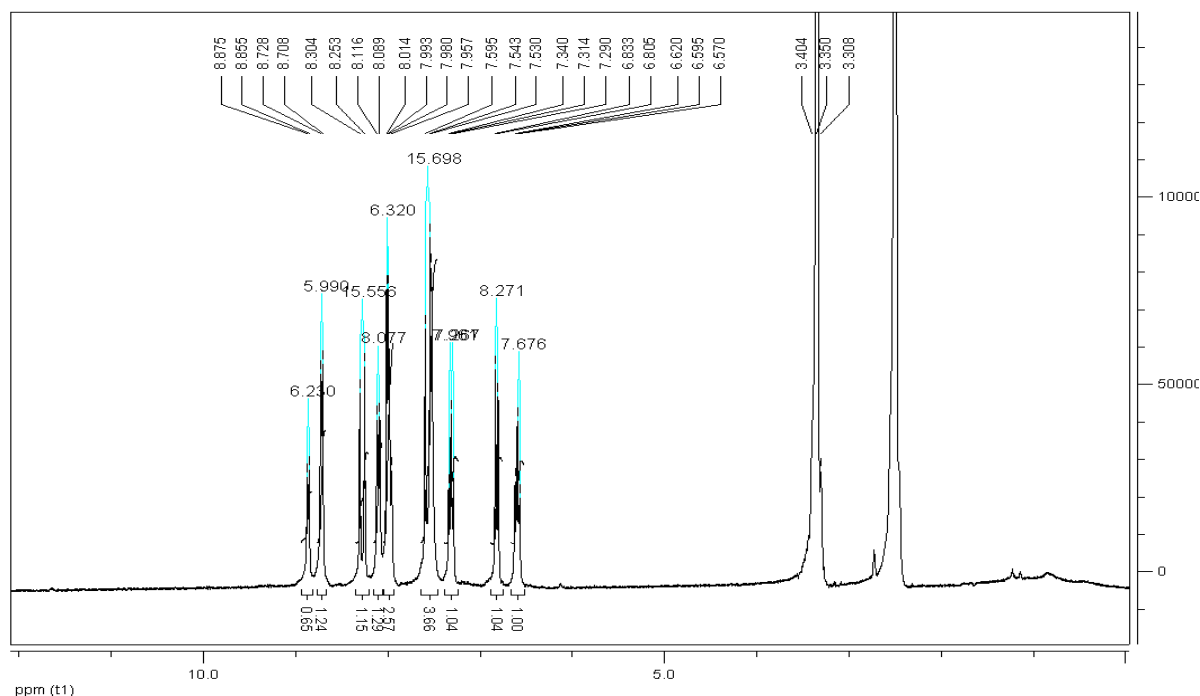


Figura 8.13. Espectros RMN ^1H , de $[\text{PdBr}_2(\mathbf{9})]_2$, solvente $\text{DMSO}-d_6$

Los protones H-11 y H-11', ahora presentan un diferente ambiente químico, indicando que en el compuesto cuadrado planar de paladio, posee un bromo terminal cercano a H-11 y un bromo puente cercano a H-11', o viceversa. Los dos protones H-11 y H-11', se han desplazado a campo bajo, mostrando perdida de densidad electrónica, pero se considera que el bromo terminal, afecta más al ambiente químico que el bromo puente, por lo tanto, se puede indicar que el protón con un desplazamiento químico de 8.86 ppm (8.64 ppm en el ligante libre), asignado como H-11', es el protón cercano al bromo terminal.

8.2.3.2. RMN ^{13}C del compuesto $[\text{PdBr}_2(\mathbf{9})]_2$

La figura 8.14, muestra el espectro RMN ^{13}C , en donde se observan 14 señales, las cuales son asignadas así: a 190.0 ppm asignada a C=O; a 154.5 ppm asignada a C-9; a 153.6 ppm asignada a C-11', a 153.0 ppm asignada a C-11; a 146.1 ppm asignada a C-1; a 137.3 ppm asignada a C-8; a 135.5 ppm asignada a C-3; a 132.2 ppm asignada a C-5; a 131.4 ppm asignada a C-7; a 124.7 ppm asignada a C-10'; a 124.4 ppm asignada a C-10; a 117.5 ppm asignada a C-5'; a 117.5 ppm asignada a C-2; a 117.2 ppm ppm asignada a C-5'; a 115.0 ppm asignada a C-4.

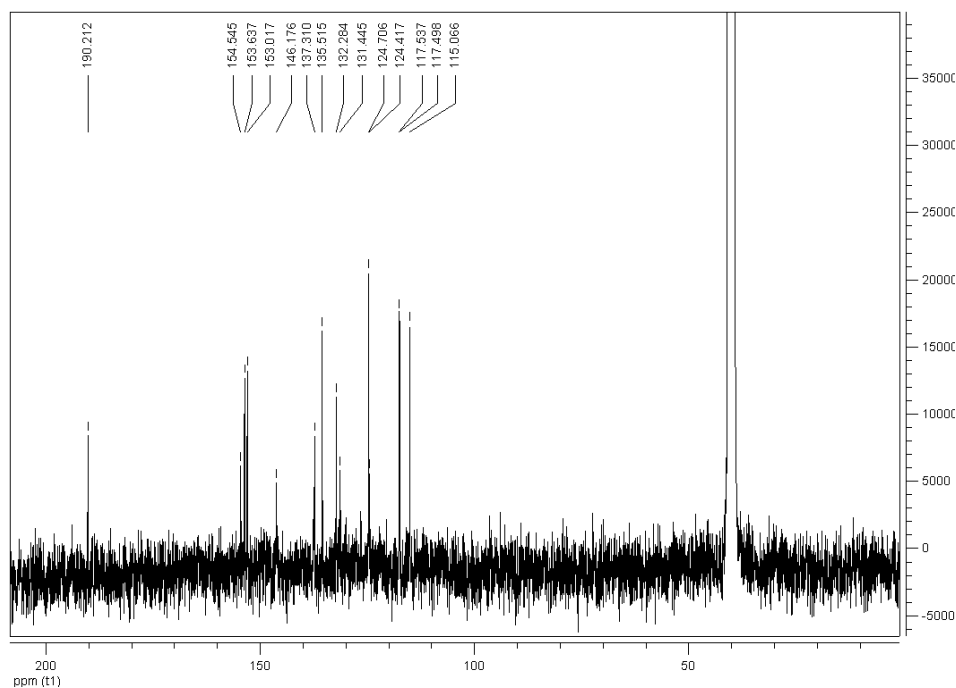


Figura 8.14. Espectro RMN ^{13}C , de $[\text{PdBr}_2(\mathbf{9})]_2$, solvente $\text{DMSO}-d_6$

El análisis elemental indica que hay un paladio por cada molécula del ligante, además en la espectrometría de masas se observa que la masa molecular del complejo, es consistente con dos átomos de paladio, cuatro átomos de cloro y dos moléculas de ligante. El espectro IR indica que hay dos átomos de cloro puente y un terminal, así, los datos espectroscópicos indican que la estructura de la molécula es la de un dímero de paladio cuadrado planar, en donde los dos ligantes se encuentran en posición *trans*, y la estructura del complejo es *trans*[PdBr₂(**9**)]₂, con una simetría C_{2h}, como se muestra en la figura 8.15. La cual se optimizó usando teoría funcional de densidad DFT, con GAUSSIAN03 (G03), B3LYP, el conjunto base lanL2DZ para Pd, y el conjunto base 6-31G(d) para los átomos de C, N, Cl, H, O.

De igual forma, como se observó en la estructura del complejo [PdCl₂(**9**)]₂, los protones orto al anillo de la piridina son más afectados, debido a que están más cerca a los átomos de bromo, además se observa en el RMN protónico, que se han desdoblado aún más las señales, mostrando que el bromo los ha afectado de una forma más significativa.

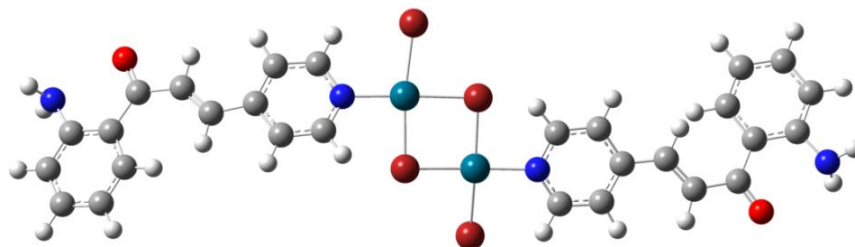
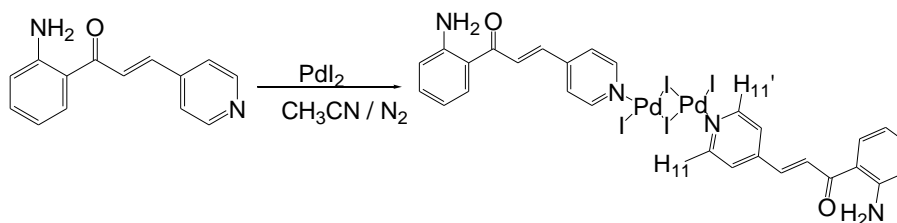


Figura 8.15. Estructura del complejo [PdBr₂(**9**)]₂. realizada con gaussian 03.

8.3. Síntesis del complejo [PdI₂(**9**)]₂



Esquema 8.3. Síntesis de [PdI₂(**9**)]₂.

Se pesó 51.8 mg (0.143 mmoles) PdI_2 , y se le adicionó 3 mL de acetonitrilo, y se dejó en agitación a temperatura ambiente, bajo una atmósfera de nitrógeno, por tres horas, luego se adicionó 32.23 mg (143 mmoles) de **(9)**. Después de cuatro horas de agitación a temperatura ambiente, el sólido formado y se lavaron con acetonitrilo y metanol. El sólido gris pesó 78.3 mg para un rendimiento del 93%. Análisis elemental calculado %C 28.76, % H 2.05, %N 4.79; experimental %C 28.69, % H 2.11, %N 4.86, para la formula molecular $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{I}_4\text{N}_4\text{O}_2\text{Pd}_2$.

8.3.1. IR del complejo $[\text{PdI}_2(\mathbf{9})]_2$

El espectro infrarrojo del complejo $[\text{PdI}_2(\mathbf{9})]_2$, presenta las frecuencias vibracionales correspondientes del ligante, con desplazamientos, indicando la coordinación al metal (ver figura 8.16).

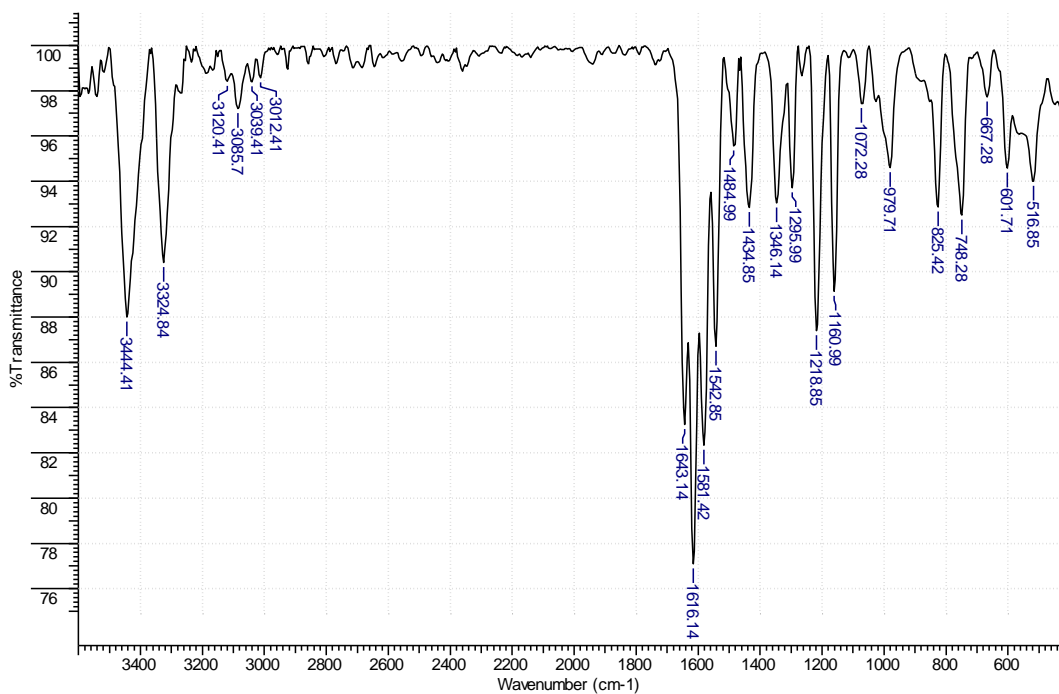


Figura 8.16. Espectros IR del complejo $[\text{PdI}_2(\mathbf{9})]_2$

La vibración asimétrica del enlace NH_2 , que en el ligante libre se observa a 3386 cm^{-1} , en el complejo se observa a 3444 cm^{-1} , este desplazamiento de alrededor de 100 cm^{-1} , a mayores

frecuencias, es consistente con el fortalecimiento del enlace N-H, éste fenómeno también es observado en la vibración simétrica del enlace N-H, el cual se ha desplazado aproximadamente en 100 cm^{-1} a mayores frecuencias, con respecto al ligante libre. Las vibraciones de los enlaces C-H, del anillo de la piridina también poseen desplazamientos importantes, pero contrario a los observados a los del grupo NH_2 , se observan a menores frecuencias (3094 a 3085 cm^{-1}), indicando que se está debilitando el enlace C-H, esto es consistente con la pérdida de densidad electrónica.

En la figura 8.17, se presenta el espectro IR a bajas frecuencias del complejo $[\text{PdI}_2(\mathbf{9})]_2$, en donde se observa la frecuencia vibracional del enlace Pd-N a 245 cm^{-1} , y a 236 cm^{-1} , se observa una banda que es asignada a la vibración del enlace Pd-I terminal, las vibraciones Pd-I tipo puente no se observan, ya que son muy débiles y son observadas por debajo de 190 cm^{-1} .

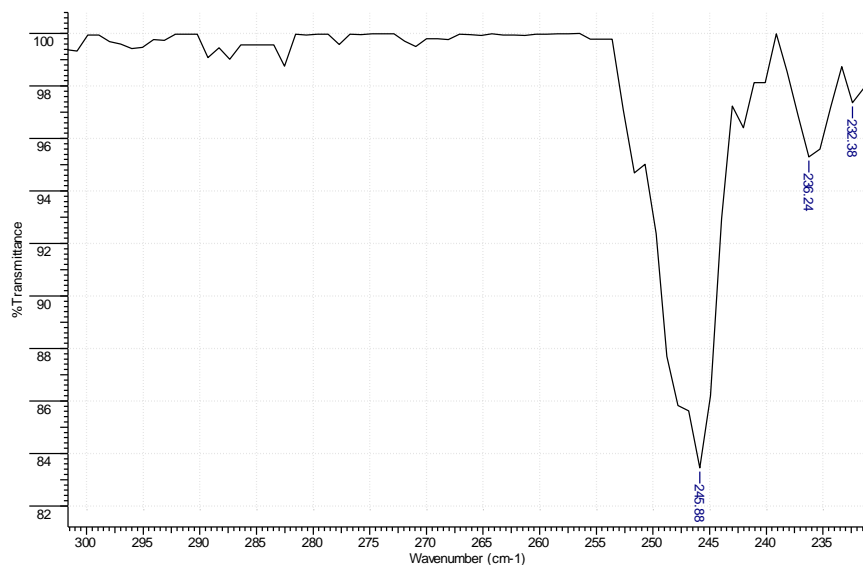


Figura 8.17. Espectros IR del complejo $[\text{PdI}_2(\mathbf{9})]_2$, región de bajas frecuencias

8.3.2. Espectrometría de masas FAB +del complejo $[\text{PdI}_2(\mathbf{9})]_2$

La figura 8.18 muestra el espectro de masas FAB positivo del complejo $[\text{PdI}_2(\mathbf{9})]_2$. En donde, no se observa el ión molecular, pero se encuentra la masa 1041 m/z , que es consistente con la pérdida de un átomo de Iodo (ver figura 8.19), que posteriormente pierde una molécula de

(9), que corresponde al ion con masa igual a 817 m/z . El pico observado a 457 m/z , es asignada al ion que posee un átomo de paladio, un átomo de yodo y a una molécula de (9). Finalmente el pico con 720 m/z , es consistente con la disociación de dos moléculas de (9), a pesar que en el espectro no se observa la masa de 224 m/z , ni parte de sus rompimientos.

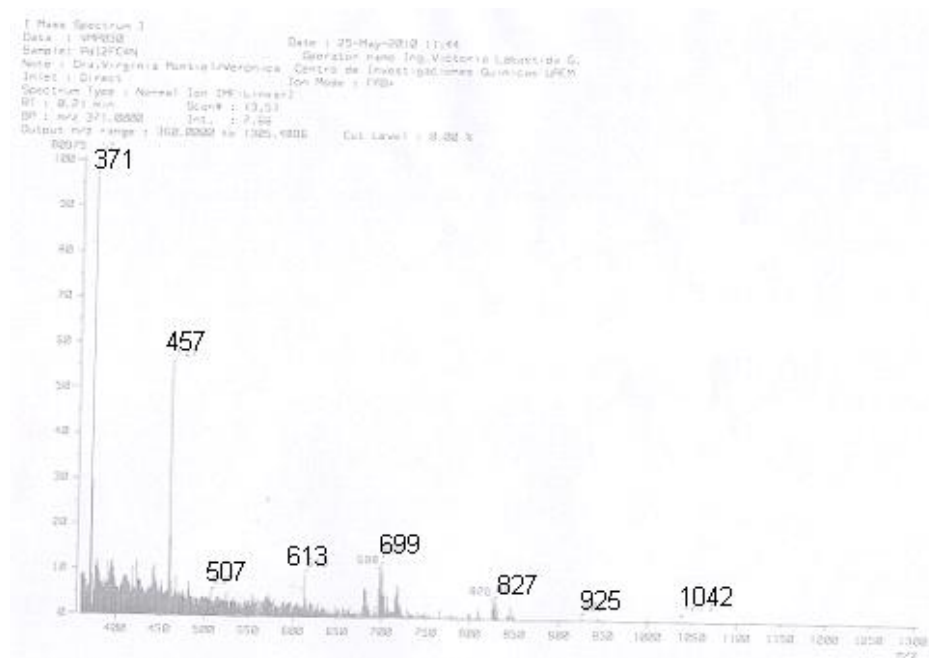


Figura 8.18 Espectro FAB masas positivo del complejo $[PdI_2(9)]_2$

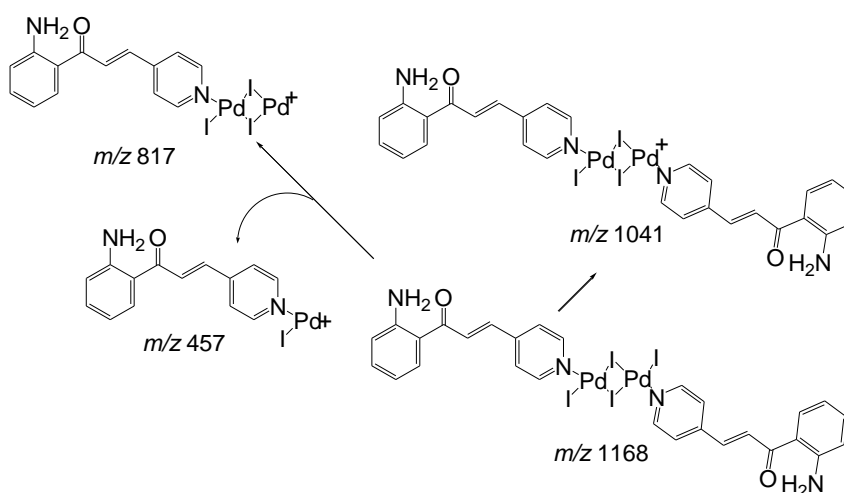


Figura 8.19. Interpretación del FAB masas positivo del complejo $[PdI_2((9))]_2$

8.3.3. Espectroscopia RMN del complejo $[\text{PdI}_2(\mathbf{9})]_2$

8.3.3.1 RMN ^1H del complejo $[\text{PdI}_2(\mathbf{9})]_2$

El espectro de RMN ^1H del complejo $[\text{PdI}_2(\mathbf{9})]_2$, presenta diez señales, las cuales se observan en la figura 8.20 y la asignación de las señales es: a 8.92 ppm (d, $J= 5.91$ Hz, 1H) asignada al protón H-11'; a 8.73 ppm (d, $J= 5.54$ Hz, 1H) asignada al protón H-11; a 8.27 ppm (d, $J= 15.50$ Hz; 1H) asignada al protón H-7; a 8.10 ppm (d, 1H, $J= 8.36$ Hz) asignada al protón H-5; a 7. ppm (d.a, $J= 6.32$ Hz, 2H) asignada a los protones, H-10 y H-10'; a 7.97 ppm (d, $J= 15.4$ Hz, 1H) asignada al protón H-8; a 7.60 ppm (s.a, 2H) asignadas a los protones de NH_2 ; a 7.31 ppm (t, 1H) asignada al protón H-3; a 6.82 ppm (d, $J= 8.35$ Hz, 1H) asignada al protón H-2; a 6.59 ppm (t, 1H) asignada al protón H-4.

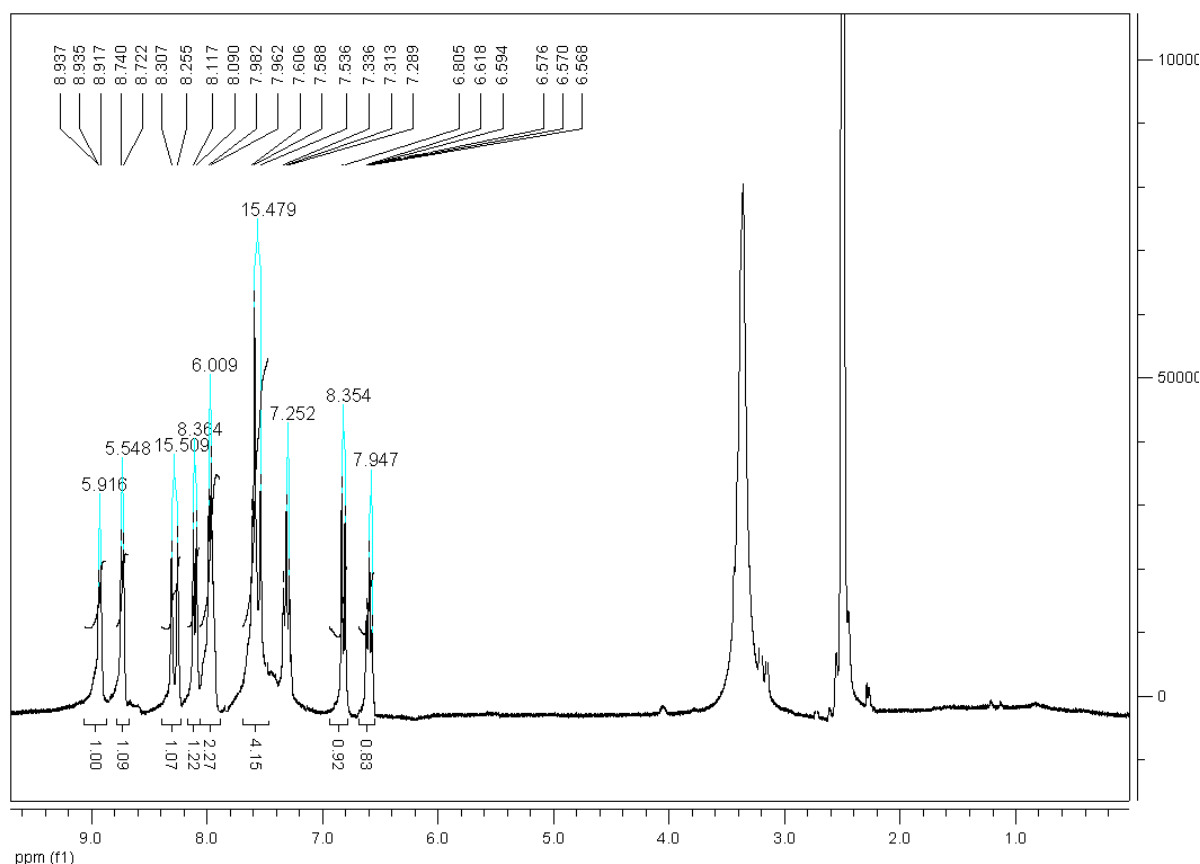


Figura 8.20. Espectros RMN ^1H , del complejo $[\text{PdI}_2(\mathbf{9})]_2$, solvente $\text{DMSO}-d_6$

Los espectros de RMN ^1H de los complejos del tipo $[\text{PdX}_2(\mathbf{9})]_2$, donde $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ y I , muestran que los desplazamientos químicos de los protones en el anillo de la piridina, se desplazan a campo más bajo con respecto al ligante libre, además se observa que se desplazan a campo más bajo, al aumentar el tamaño de haluros, indicando que la piridina dona mayor densidad de carga, cuando el paladio, tiene como ligandos a los átomos de yodo, que cuando tiene como ligantes a bromo o cloro. Esto es debido a que el ligante yodo, es un mal donador σ de densidad electrónica, por lo tanto, el metal, le quita mayor densidad de carga al anillo de la piridina, generando que los protones “*orto*” al nitrógeno piridinico, pierdan una mayor densidad electrónica, desplazándose a campos más bajos, cuanto más débil es el ligante halogenuro. Esto indicaría, que el enlace Pd-N es más fuerte cuando el haluro es yodo que cuando es bromo o cloro.

8.3.3.2. RMN ^{13}C del complejo $[\text{PdI}_2(\mathbf{9})]_2$

El espectro RMN ^{13}C del complejo se presenta en la figura 8.21 y la asignación de las 14 señales es: a 198.7 ppm asignada a $\text{C}=\text{O}$; a 154.98 ppm asignada a C-9; a 154.29 ppm asignada a C-11', a 153.0 ppm asignada a C-11; a 1456.28 ppm asignada a C-1; a 141.59 ppm asignada a C-8; a 134.85. ppm asignada a C-3; a 132.98 ppm asignada a C-5; a 131.6 ppm asignada a C-7; a 122.7 ppm asignada a C-10'; a 124.4 ppm asignada a C-10; a 117.49 ppm asignada a C-5'; a 117.5 ppm asignada a C-2; a 117.2 ppm ppm asignada a C-5'; a 114.50 ppm asignada a C-4.

El análisis elemental, los espectros IR, la espectrometría FAB masas y los espectros de RMN indican, así la estructura del complejo $[\text{PdI}_2(\mathbf{9})]_2$, es consistente con la de un dimérico del tipo *trans*- $[\text{PdI}_2(\mathbf{9})]_2$, como se muestra en la figura 8.22, la cual se optimizó usando teoría funcional de densidad DFT, con GAUSSIAN03 (G03), B3LYP, el conjunto base lanL2DZ para Pd y Br, y el conjunto base 6-31G(d) para los átomos de C, N, H, O.

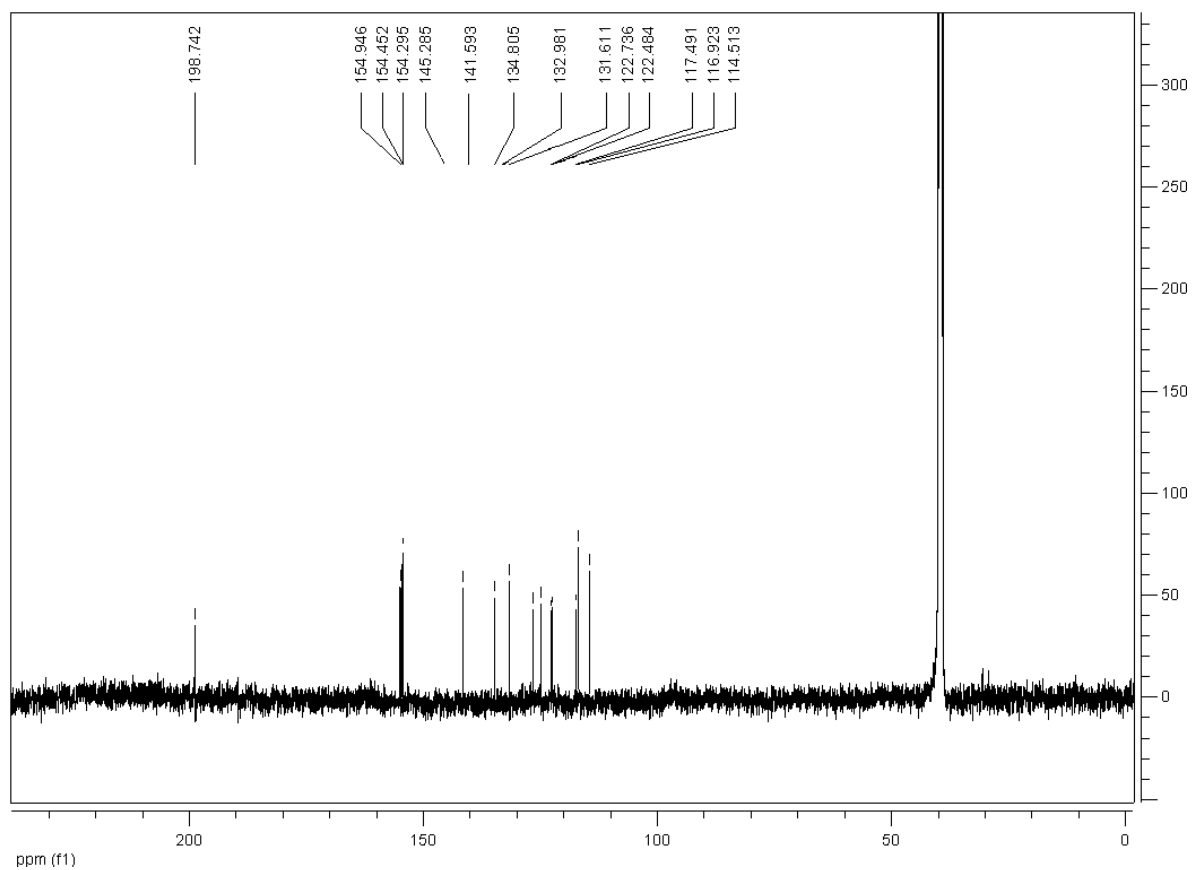


Figura 8.21. Espectro RMN ^{13}C , del complejo $[\text{PdI}_2(\mathbf{9})]_2$, solvente $\text{DMSO}-d_6$

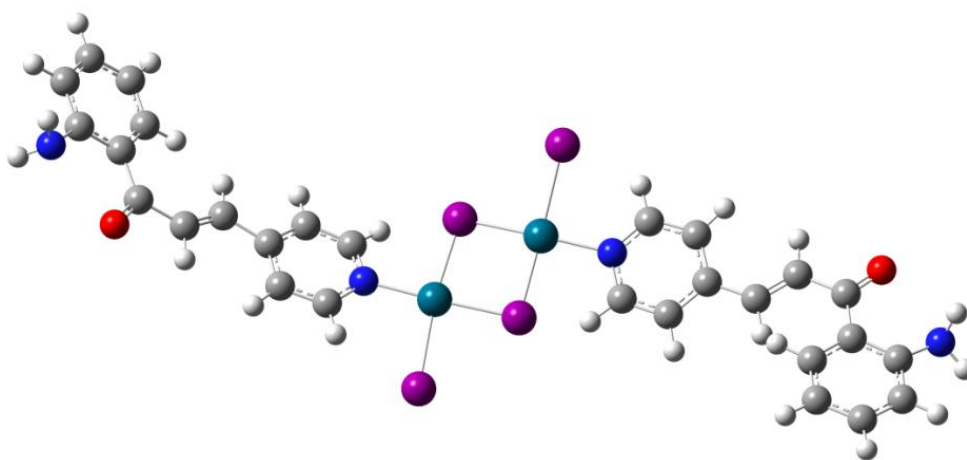
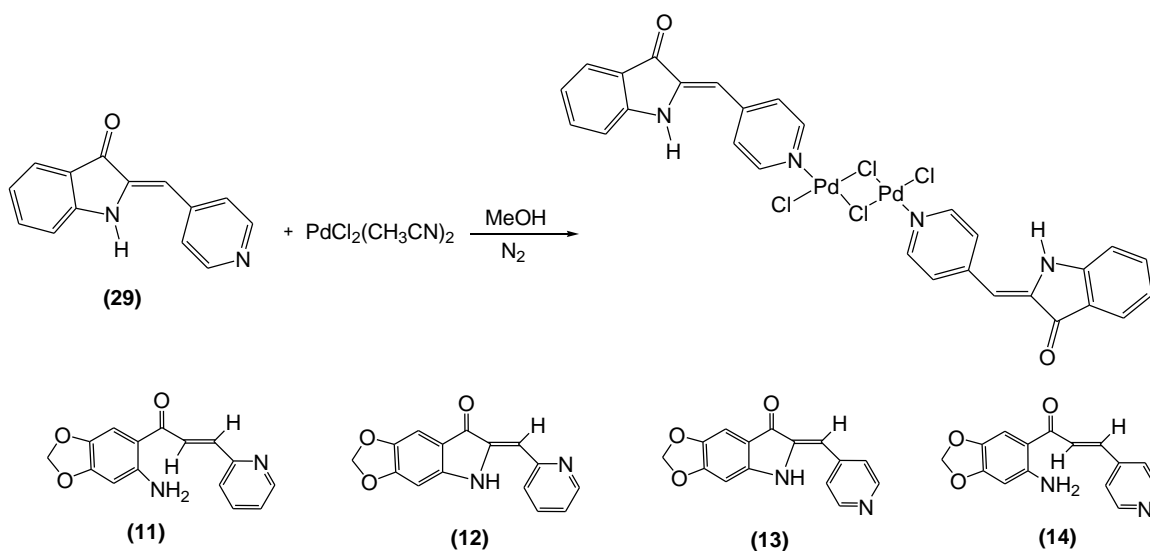


Figura 8.22. Estructura del complejo $[\text{PdI}_2(\mathbf{9})]_2$, realizada con gaussian 03.

8.4. Síntesis de complejos de dicloropaladio conteniendo chalconas e indolinonas como ligantes

La síntesis de complejos de paladio con las chalconas (**11**), (**14**) y con las indolinonas (**12**), (**13**) y (**29**) (ver esquema 8.4), es similar a la realizada para el complejo $[(\text{PdCl}_2)(\mathbf{9})]_2$, en donde una mol del precursor $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$, se hace reaccionar con una mol del ligante, en una atmósfera de nitrógeno y utilizando como solvente metanol. Los porcentajes de rendimiento para los complejos están en el rango de 78 al 97 %. En la tabla 8.1 se muestran los resultados del análisis elemental de los complejos, los cuales son consistentes, con la formación del diméero. Los complejos son insolubles en los solventes orgánicos (CHCl_3 , CH_2Cl_2 , MeOH, EtOH, THF, benceno, acetona), siendo medianamente solubles en DMSO y completamente solubles en DMF.



Esquema 8.4. Síntesis de complejos de paladio con los ligantes *N*-heterociclos

Tabla 8.1. Análisis elemental de los complejos del tipo $[\text{PdCl}_2(\text{N-het})]_2$

<i>N</i> -het	p.f. °C	p. rd	A. E. Calculado			A. E. experimental		
(11)	223.2-233.9	97	40.43	2.71	6.29	40.12	2.85	6.38
(12)	269.4-271.2	78	40.62	2.27	6.32	40.47	2.67	6.36
(13)	309.7-311.2	85	40.62	2.27	6.32	40.65	2.43	6.68
(14)	223.5-224.8	96	40.43	2.71	6.29	40.17	2.58	6.25
(29)	268.8-270.1	92	42.08	2.50	7.01	42.32	2.33	7.36

N-het= N-heterocíclico; pf. = punto de fusión; p. rd= porcentaje de rendimiento, A.E.= análisis elemental

8.4.1. IR de complejos de paladio con chalconas e indolinonas

En la tabla 8.2 se muestra algunas frecuencias vibracionales, de los espectros IR de los complejos del tipo $[\text{PdCl}_2(\text{N-het})]_2$, donde *N*-het son las chalconas y las indolinonas, los espectros se muestran en el anexo 8. La tabla 8.2, muestra que la vibración C=O, presenta un mayor desplazamiento a mayor frecuencia en los complejos de paladio con los ligandos (13) y (14), que son las indolinona y chalcona, con el grupo 4-piridil, que con los grupos 2-piridil, mostrando, que en los complejos con los ligandos (13) y (14), el enlace C=O, es más corto, más fuerte, mientras que en los complejos de paladio con los ligandos (11) y (12), el enlace es más débil y más largo, siendo consistente con un aumento de su densidad electrónica, generada por la atracción de la densidad electrónica del doble enlace, dejando al sistema σ - β insaturado con una menor densidad electrónica, presentando el carbono β , un carácter más electrofílico.

Tabla 8.2. Espectroscopia IR de los complejos del tipo $[\text{PdCl}_2(\text{N-het})]_2$, tomados en pastilla de KBr.

$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$[\text{PdCl}_2(\text{N-het})]_2$				
	(11)	(12)	(13)	(14)	(29)
$\nu_{\text{as}} \text{ N-H}$	3475	3444	3317	3421	3347
$\nu_{\text{s}} \text{ N-H}$	3205	-	-	3255	-
$\nu \text{ C=O}$	1659	1612	1683	1693	1629
$\nu \text{ C=N}$	1592	-	1604	1600	1600
$\nu \text{ C=C}$	1473	1473	1465	1484	1484
$\nu \text{ C=O} + \text{C=C}$	1245	1207	1278	1203	1203

En la figura 8.23, presenta el espectro IR a bajas frecuencias del complejo $[\text{PdCl}_2(\mathbf{13})]_2$, en donde la vibración del enlace $\nu_t(\text{Pd-Cl})$, se presenta a 335 cm^{-1} , mientras que las vibraciones de los enlaces $\nu_b(\text{Pd-Cl})$, son observados a 302 y 289 cm^{-1} , y la vibración del enlace Pd-N, se observa a 245 cm^{-1} . Lo anteriormente observado es consistente con un complejo dimérico del tipo *trans*- $[\text{PdCl}_2(\mathbf{13})]_2$, donde, hay dos cloro puente y un cloro terminal por cada átomo de paladio y los ligantes (**13**), están en una configuración *trans*.

En la tabla 8.3, se presentan las frecuencias vibracionales en el IR cercano, de los complejos de paladio con las chalconas e indolinonas, en donde se observa que todas presentan el mismo patrón, cuatro bandas, las cuales se asignan como la vibración de estiramiento $\nu_t(\text{Pd-Cl})$, dos vibraciones de estiramiento para los enlaces $\nu_b(\text{Pd-Cl})$, y una para el enlace Pd-N. Los espectros se presentan en el anexo 9.

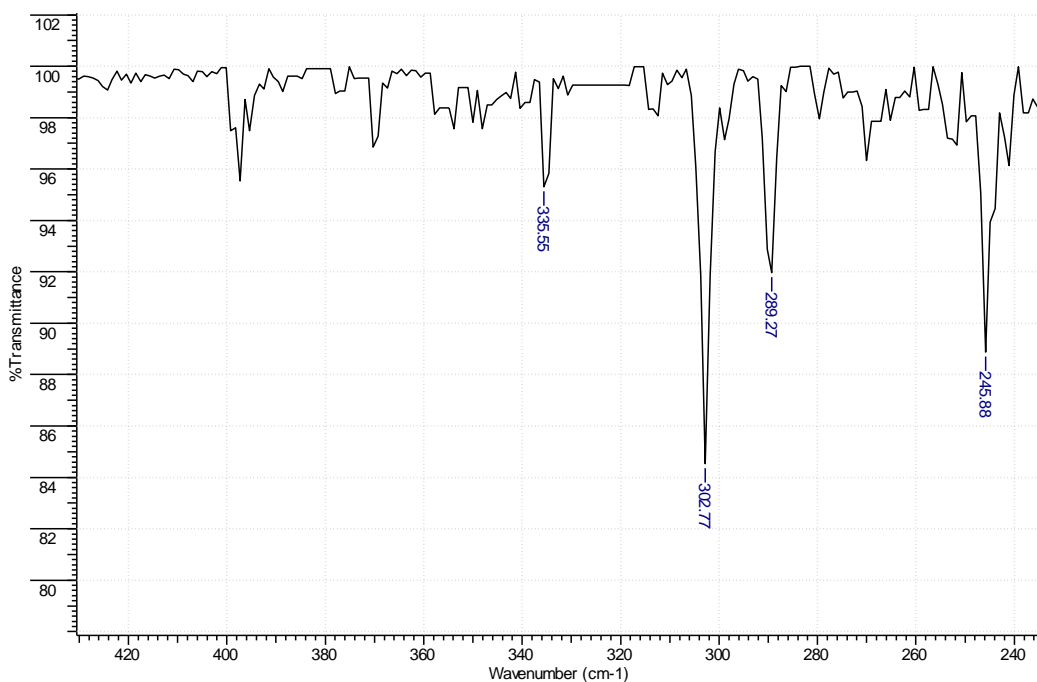


Figura 8.23. Espectro IR a bajas frecuencias del complejo $[\text{PdCl}_2(14)]_2$

Tabla 8.3. IR de complejos del tipo $[\text{PdCl}_2(N\text{-het})]_2$, a bajas frecuencias, en pastilla de KBr.

	$[\text{PdCl}_2(N\text{-het})]_2$				
Frecuencias (cm^{-1})	(11)	(12)	(13)	(14)	(29)
$\nu \text{ Pd-Cl}_t$	334	335	335	327	336
$\nu \text{ Pd-Cl}_{p^*}$	302	302	302	302	302
$\nu \text{ Pd-Cl}_{p^{**}}$	278	289	281	278	279
$\nu \text{ Pd-N}$	243	245	246	245	252

P^* *trans* a cloro, p^{**} *trans* a *N*-heterociclo

8.4.2. Espectrometría de FAB masas de los complejos del tipo $[\text{PdCl}_2(\text{N-het})]_2$

8.4.2.1. Espectrometría de masas FAB + del complejo $[\text{PdCl}_2(\mathbf{14})]_2$

La figura 8.24 muestra el espectro de masas FAB + del complejo $[\text{PdCl}_2(\mathbf{14})]_2$, en donde la masa del ión molecular es de 888 m/z , que es consistente con la formación de un diméro, en donde los dos átomos de paladio se unen a través de dos átomos de cloro tipo puente, y cada átomo de paladio esta unido además a un cloro terminal y a un ligante chalcona, presentando una geometría cuadrado planar en cada átomo de paladio. Lo anteriormente observado es consistente con lo encontrado en el análisis elemental, en donde se tiene un átomo de paladio por cada molécula del ligante chalcona.

La figura 8.25 muestra la interpretación de algunos de los iones observados, en el espectro FAB masas positivo del complejo $[\text{PdCl}_2(\mathbf{10})]_2$, en donde, el diméro sufre la disociación de un ligante chalcona (m/z 268, 100 %), generando un diméro coordinativa y electrónicamente insaturado (m/z 620), el cual pierde un átomo de cloro, formando un diméro iónico con una masa de 585 m/z .

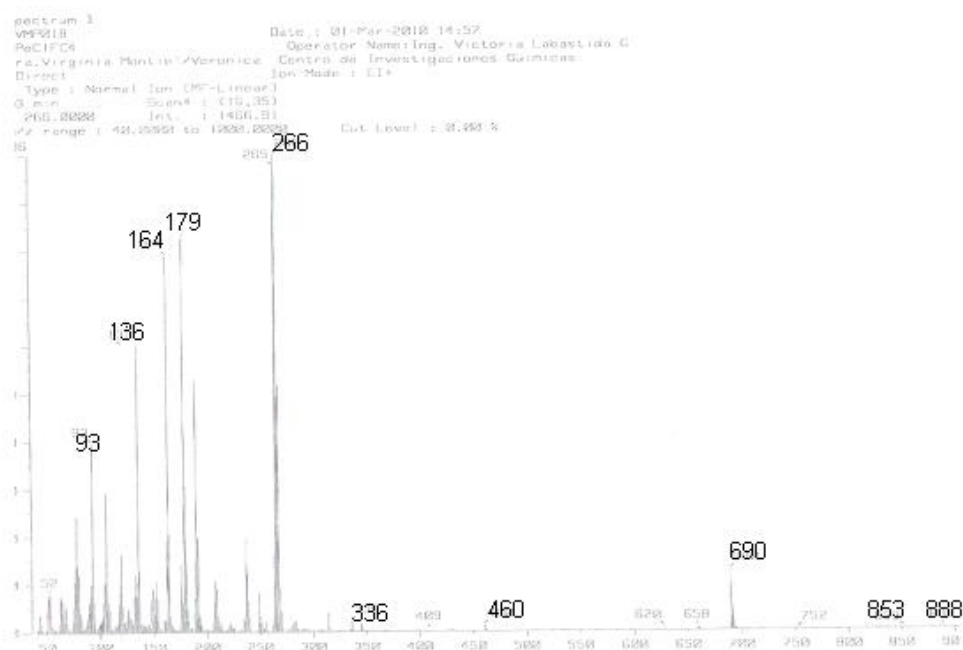


Figura 8.24. Espectrometría de masas FAB + del complejo $[\text{PdCl}_2(\mathbf{14})]_2$

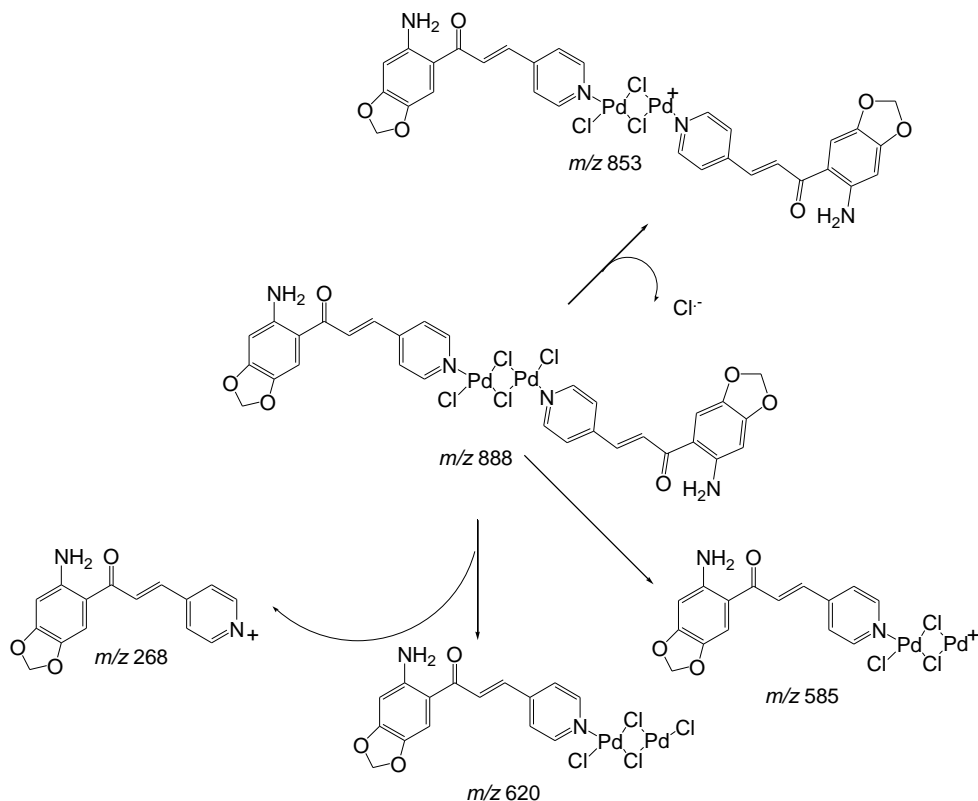


Figura 8.25. Interpretación del espectro FAB masas del complejo $[\text{PdCl}_2(\mathbf{14})]_2$

8.4.2.2. Espectrometría de masas FAB + del complejo $[\text{PdCl}_2(\mathbf{11})]_2$

La figura 8.26 muestra el espectro masas FAB + del complejo $[\text{PdCl}_2(\mathbf{11})]_2$, en donde se observa que también se forma un diméero de masa 888 m/z , indicando que posee una estructura similar a la observada a la de los complejos $[\text{PdCl}_2(\mathbf{9})]_2$ y $[\text{PdCl}_2(\mathbf{14})]_2$.

La figura 8.27, muestra la asignación de algunas señales encontradas en el espectro FAB masas del complejo $[\text{PdCl}_2(\mathbf{11})]_2$, en donde el pico base corresponde a la disociación del ligante **11**, el cual ha sufrido rompimientos. El masas muestra además que la molécula se ha partido en dos, generando la especie de $\text{PdCl}_2(\mathbf{11})$, con m/z 444.

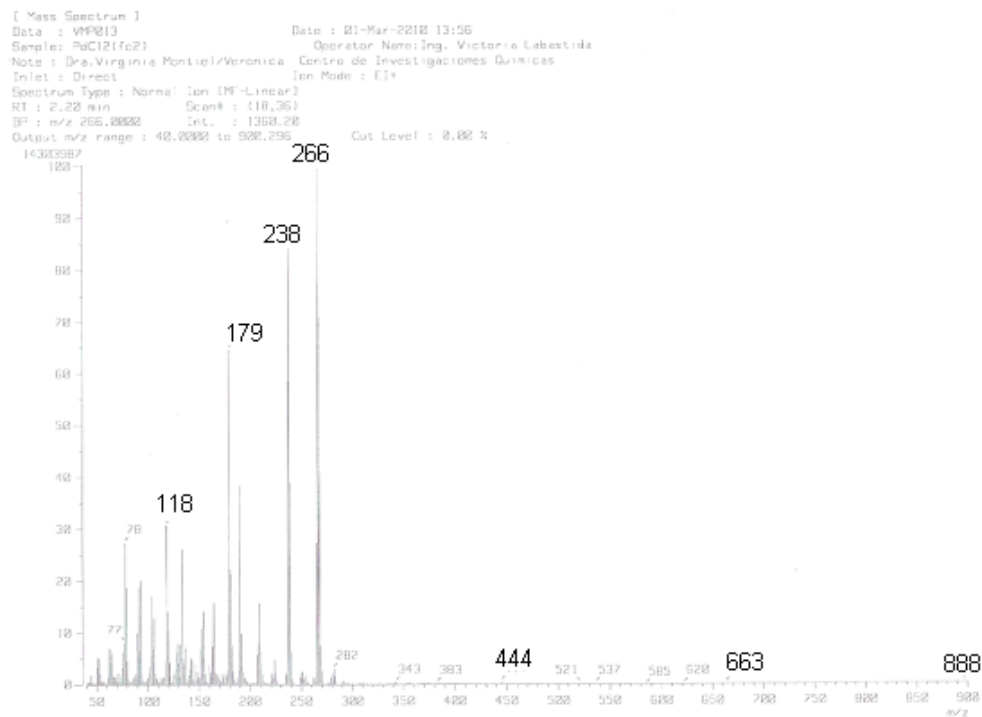


Figura 8.26 Espectrometría de masas FAB + del complejo [PdCl₂(**11**)]₂

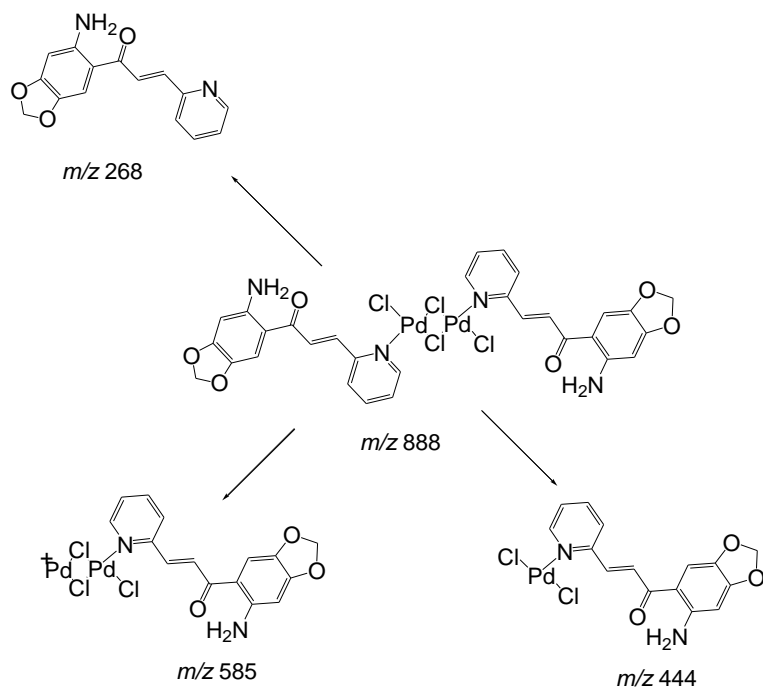


Figura 8.27 Interpretación del espectro FAB masas del complejo [PdCl₂(**11**)]₂

8.4.2.3. Espectrometría de masas FAB + del complejo $[\text{PdCl}_2(\mathbf{13})]_2$

La figura 8.28 muestra el espectro masas FAB + del complejo $[\text{PdCl}_2(\mathbf{13})]_2$, en donde se observa que también se forma un diméro de masa 884 m/z , indicando que posee una estructura similar a la observada a la del complejo $[\text{PdCl}_2(\mathbf{14})]_2$. En el espectro de masas del complejo se observa que hay disociación de la indolinona (266 m/z), además se observa que el diméro ha sufrido la disociación de un ligando indolinona y un átomo de cloro, generando un diméro de masa 583 m/z .

8.4.2.4. Espectrometría de masas FAB + del complejo $[\text{PdCl}_2(\mathbf{29})]_2$

La figura 8.29 muestra el espectro masas FAB + del complejo $[\text{PdCl}_2(\mathbf{29})]_2$, que corresponde a un diméro de masa 796 m/z , que sufre la disociación de un ligando indolinona y un átomo de cloro, generando un diméro de masa 539 m/z . Además el ion molecular de mayor intensidad corresponde a él ligando indolinona (m/z 222).

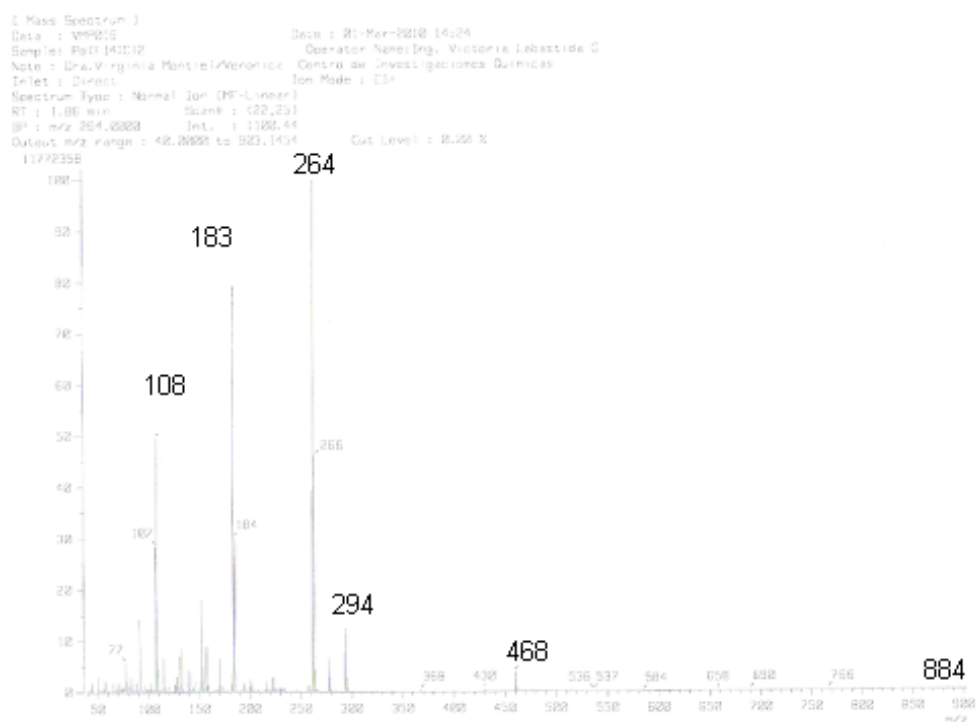


Figura 8.28. Espectrometría de masas FAB + del complejo $[\text{PdCl}_2(\mathbf{13})]_2$

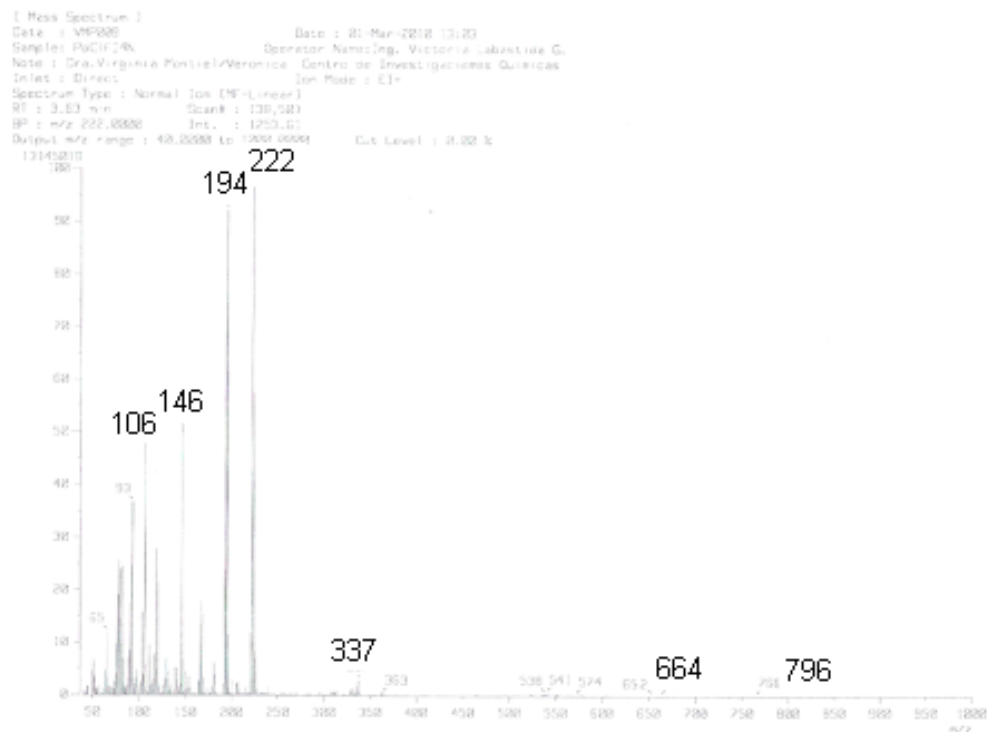


Figura 8.29. Espectrometría de masas FAB + del complejo $[\text{PdCl}_2(\mathbf{29})]_2$

8.4.3. RMN de complejos de paladio con chalconas e indolinonas

8.4.3.1 RMN ^1H de complejos de paladio con chalconas e indolinonas

Los espectros de RMN. ^1H se asignaron de acuerdo a las estructuras presentadas en la figura 8.30.

El espectro RMN ^1H , del complejo $[\text{PdCl}_2(\mathbf{14})]_2$, se presenta en la figura 8.31, las señales se asignan de la siguiente manera: a 8.63 ppm [8.61 ppm] (s.a, 2-H) asignada a H-12; a 8.14 ppm [8.10 ppm] (d, $J = 15.27$ Hz, 1H) asignada a H-8; a 7.91 ppm [7.79 ppm] (s.a., 4-H) asignadas a H-11 y NH_2 ; a 7.63 ppm [7.68 ppm] (s, 1-H) asignada a H-7; a 7.49 ppm [7.49 ppm] (d, $J = 15.10$ Hz, 1H) asignada a H-9; a 6.36 ppm [6.37 ppm] (s, 1-H) asignada a H-4; 5.96 ppm [5.98 ppm] (s, 2-H) asignada a (OCH_2O) . Entre paréntesis datos del ligando libre.

Los espectros de ^1H RMN de los complejos de paladio con los ligantes (**11**), (**13**), (**14**) y (**29**) se presentan en el anexo 7. La asignación de las señales se da en la tabla 8.4, en donde se

presenta los desplazamientos químicos del ligando acoplado a paladio y del ligante libre entre paréntesis, con respecto a la figura 8.28. En general las señales más afectadas son las correspondientes a los protones del anillo de la piridina, mostrando que el paladio se ha coordinado al nitrógeno piridinico. La tabla 4, muestra que el protón perteneciente al carbono unido al anillo de la piridina, se ha desplazado a campo alto en los compuestos con los ligantes **(12)**, **(13)** y **(29)**, mostrando que el anillo de la piridina ha aumentado su densidad electrónica, la cual fluye hasta el doble enlace exo-cíclico, esto es consistente con la retrodonación de densidad de carga que realiza el metal central a los orbitales π^* vacíos de la piridina.

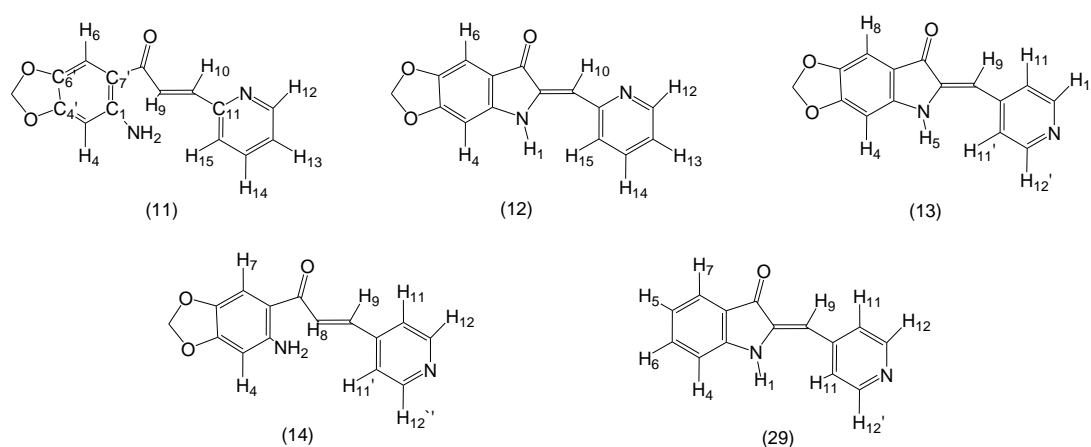


Figura 8.30. Estructura de los ligantes chalconas e indolinonas

Contrario a lo observado para los compuestos **(12)**, **(13)**, **(14)**, y **(29)**, en el espectro RMN ^1H , del complejo $[\text{PdCl}_2(\mathbf{11})]_2$, la característica importante es el desplazamiento de la señal perteneciente al protón metilénico H-10, que en el ligante libre se observa a 8.06 ppm, mientras que en el complejo se presenta a 8.92 ppm, corroborando lo observado en el espectro IR, en donde en el sistema σ - β insaturado, el doble enlace $\text{C}=\text{C}$, se hacía más débil, debido a una pérdida de densidad electrónica, aquí en el espectro RMN ^1H , el desplazamiento a campo bajo, muestra que evidentemente, hay un aumento en el carácter positivo del carbono β , haciéndolo más electrofílico. Además la constante de acoplamiento cambió de 15.22 a 22.74 Hz. El desplazamiento a campo bajo de la señal es consistente con la pérdida de densidad electrónica. Caso contrario ocurre con la señal del protón H-9, que se desplaza de 7.53 a 6.94 ppm en el complejo de paladio, mostrando que hay un aumento de la densidad electrónica en el protón H-10.

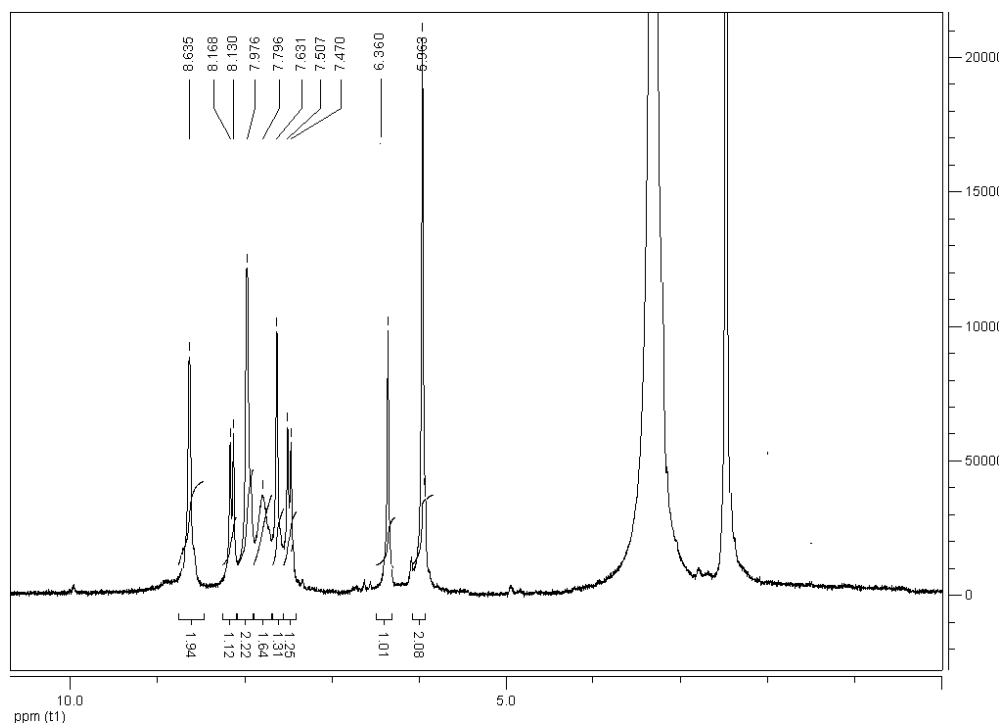


Figura 8.31. Espectros RMN ^1H , del complejo $[\text{PdCl}_2(\mathbf{14})]_2$, solvente $\text{DMSO-}d_6$, tomado a 80°C .

8.4.3.2. RMN ^{13}C de complejos de paladio con chalconas e indolinonas

8.4.3.2.1. RMN ^{13}C del complejo $[\text{PdCl}_2(\mathbf{11})]_2$

La figura 8.32, muestra el espectro RMN de ^{13}C , del complejo $[\text{PdCl}_2(\mathbf{11})]_2$, en donde se observa que la señal perteneciente al grupo carbonilo del ligante (11), es de 206 ppm, mientras que en el ligante libre aparece a 187 ppm.

La asignación de las señales del espectro RMN de ^{13}C , del complejo $[\text{PdCl}_2(\mathbf{11})]_2$, es la siguiente: a 206 ppm asignada a $\text{C}=\text{O}$, a 154 asignada a $\text{C-4}'$, a 145 ppm asignada a C-12 , a 142 ppm asignada a C-13 ; a 140 ppm asignada a $\text{C-6}'$; a 138 ppm asignada a C-10 ; a 136 ppm asignada a $\text{C-7}'$; a 126 ppm asignada a C-6 ; a 125 ppm asignada a C-14 ; a 112 ppm asignada a C-9 ; 107 ppm asignada a C8 ; a 102.5 ppm asignada a $\text{O-CH}_2\text{-O}$; a 94.3 ppm asignada a C-4 .

Tabla 8.4. RMN ^1H de complejos de Pd con los ligantes **(11)**, **(12)**, **(13)**, y **(29)**

[PdCl ₂ (11)] ₂ δ (ppm)			
M-L (L)	Asignación	M-L (L)	Asignación
8.92 (8.06)	d, 1-H, H-10, J= 22.74 Hz	7.28 (7.47)	s, 1-H, H-6
8.72 (8.63)	s.a., 1H, H-12,	6.94 (7.53)	d, 1H, H-9, J= 22.40 Hz
8.39 (7.89)	s.a., 1-H, H-15	6.49 (6.37)	s, 1-H, H-4
7.94 (7.75)	s.a., 2-H, NH ₂	6.04 (5.97)	s, 2-H, H-2 (CH ₂)
7.83 (7.70)	s.a., 1-H, H-14		
[PdCl ₂ (13)] ₂			
11.40 (10.00)	s.a., 1-H, N-H	6.65 (6.67)	s, 1H, H-4
8.58 (8.61)	d.a, 2H, H-12 J= 5.65 Hz	6.41 (6.44)	s, 1H, H-9
7.72 (7.60)	d.a., 2H, H-11 J= 5.63 Hz	6.00 (6.11)	s, 2H, (OCH ₂ O)
7.03 (7.02)	s, 1H, H-8		
[PdCl ₂ (12)] ₂			
10.05 (10.1)	1-H, N-H	6.96 (6.99)	s, 1-H, H-6
8.67 (8.70)	s.a., 1H, H-12,	6.85 (6.89)	s, 1-H, H-4
7.89 (7.82)	s.a., 1-H, H-15	6.50 (6.53)	s, 1-H, H-10
7.61 (7.64)	s.a., 1-H, H-14	6.05 (6.08)	s, 2-H, H-2 (CH ₂)
7.25 (7.30)	s.a., 1-H, H-13		
[PdCl ₂ (29)] ₂			
10.22 (10.0)	s, 1-H, N-H	7.61 (7.58)	d, 1-H, H-4, J= 7.98 Hz
8.70 (8.61)	d, 1-H, H-12, J= 5.78 Hz	7.54 (7.55)	t, 1-H, H-6
8.60 (8.61)	d, 1-H, H-12', J= 5.27 Hz	7.13 (7.14)	d, 1-H, H-7, J= 7.25 Hz
7.75 (7.63)	d.a, 1-H, H-11', J= 5.31 Hz	6.98 (6.95)	t, 1-H, H-5
7.73 (7.63)	d.a, 1-H, H-11, J= 5.84 Hz	6.47 (6.50)	s, 1-H, H-9

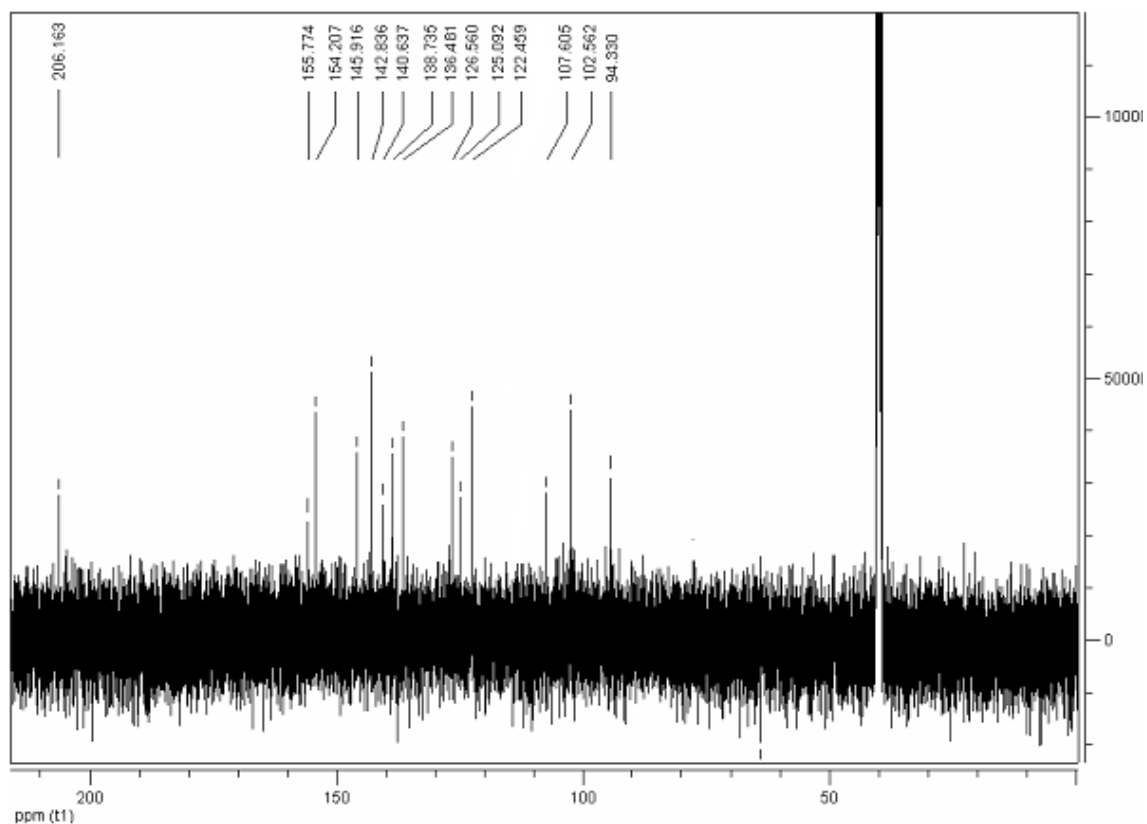


Figura 8.32. Espectro RMN ^{13}C , del complejo $[\text{PdCl}_2(11)]$, $\text{DMSO-}d_6$, $80\text{ }^\circ\text{C}$

Los espectros RMN de ^{13}C de los demás complejos se dan en el anexo 7.

El análisis elemental, la espectrometría FAB masas positivo, los espectros IR y los espectros de RMN, son consistentes con diméros de paladio unidos a través de cloro puente, como se muestra en la figura 8.33, lo cual es favorecido, por los altos impedimentos estéricos generados por las moléculas chalconas e indolinonas, lo que no permite que se formen monómeros de paladio, además esta forma de acoplarse al paladio, genera que los complejos presenten bajas solubilidades, lo que no permitió generar cristales de estos complejos, a pesar de utilizar diferentes técnicas de cristalización, como la difusión de pentano en DMF, cristalización lenta en DMF entre otras.

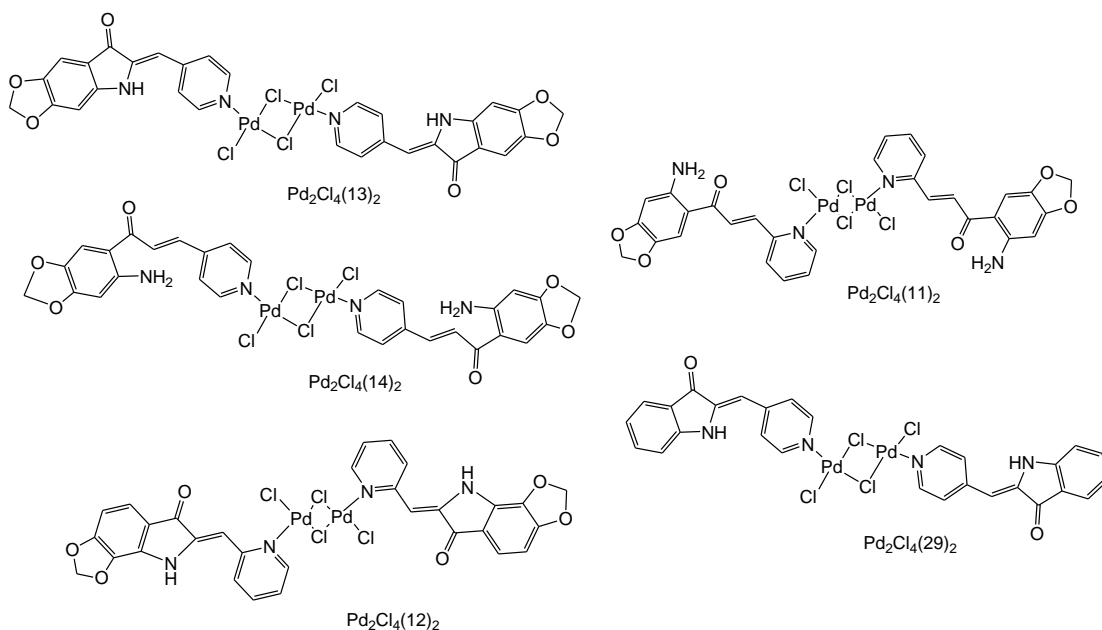


Figura 8.33. Estructura de complejos de Pd con los ligantes (11), (12), (13), (14) y (29).

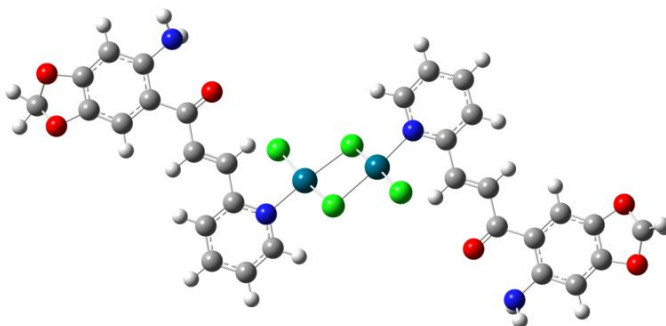
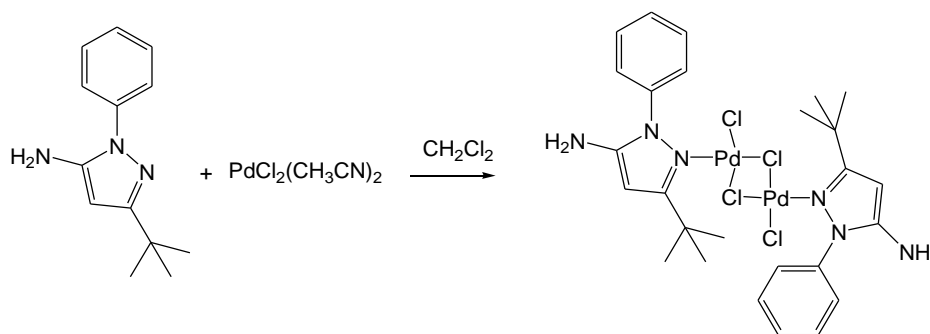


Figura 8.34. Estructura del complejo $[\text{PdCl}_2(11)]_2$, realizada con gaussian 03.

La figura 8.34, muestra la estructura del complejo $[\text{PdCl}_2(11)]_2$, la cual se optimizó usando teoría funcional de densidad DFT, con GAUSSIAN03 (G03), B3LYP, el conjunto base lanL2DZ para Pd, y el conjunto base 6-31G(d) para los átomos de C, N, Cl, H, O, en donde se observa, la cercanía de los cloro terminales, con los protones del doble enlace exocíclico, mostrando porque los desplazamientos químicos y las constantes de acoplamiento observadas. Además esto podría explicar el desplazamiento químico del carbono carbonilo de 187 ppm en el ligante libre a 206 ppm, en el complejo.

8.5. Síntesis del complejo *trans*-[PdCl₂(7)]₂



Esquema 8.5. Síntesis del complejo *trans*-[PdCl₂(7)]₂

La reacción se realiza similar a la del complejo *trans*-[PdCl₂(9)]₂, utilizando como solvente CH₂Cl₂, con 45.3 mg (178.3 mmol) de PdCl₂(CH₃CN)₂, 38.4 mg (178.6 mmol) del ligante fpzol (7). La solución inicialmente amarilla, cambia a un color rojo, con la formación de un sólido rojo, que después de 25 minutos de reacción, se filtra y se lava con éter –hexano. Los sólidos rojos pesan 63.8 mg para un rendimiento del 93 %, con respecto al precursor de paladio. El sólido se descompone a 271.7 °C. Análisis elemental calculado %C 39.77; %H 4.36; %N 10.70, experimental %C 40.02; %H 4.28; %N 10.66, para la formula molecular Pd₂C₂₆H₃₄Cl₄N₆.

8.5.1. Espectroscopia IR del complejo *trans*-[PdCl₂(7)]₂

El espectro del complejo *trans*-[PdCl₂(7)]₂, se observa en la figura 8.35, en donde se observan las vibraciones de estiramiento asimétrico y simétrico del enlace N-H, a 3440 y 3301 cm⁻¹, bandas que en el ligante libre se observan a 3428 y 3278 cm⁻¹, mostrando que las vibraciones de estiramiento asimétrico se han desplazado a mayores frecuencias en el complejo, siendo consistente con el fortalecimiento del enlace N-H, además como la forma y el número de bandas del grupo N-H, no cambia, está indicando que el ligante se coordina a través del nitrógeno del pirazol.

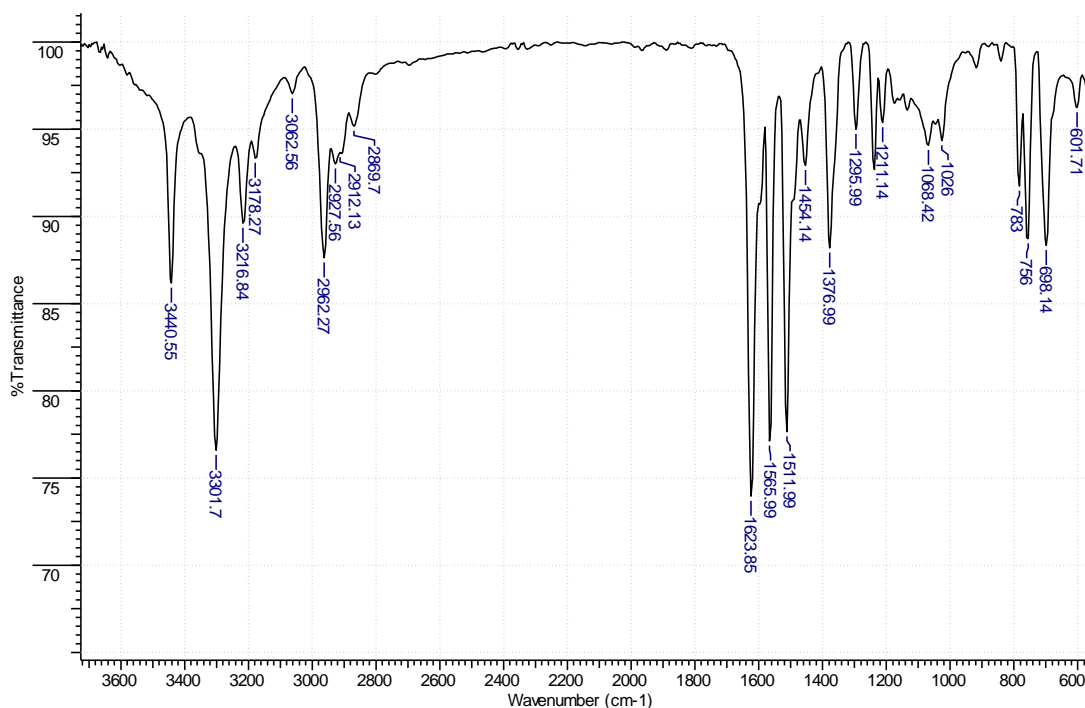


Figura 8.35. Espectro IR del complejo *trans*-[PdCl₂(**7**)]₂, en pastilla de KBr.

La figura 8.36 muestra el espectro a bajas frecuencias del complejo [PdCl₂(**2**)]₂, en donde se observan cuatro bandas, las cuales se han asignado de la siguiente manera, la banda a 326 cm⁻¹, es consistente con la vibración de estiramiento Pd-Cl terminal [$\nu_t(\text{Pd-Cl})$] y las bandas observadas a 296 y 277 cm⁻¹, son consistentes con vibraciones de estiramiento Pd-Cl puente [$\nu_b(\text{Pd-Cl})$], en donde la banda a 264 cm⁻¹, es asignada con la vibración del enlace $\nu_b(\text{Pd-Cl})$, en donde el cloro puente está ubicado *trans* a él ligando *N*-heterociclo, (**7**). Por lo tanto, el complejo *trans*-[PdCl₂(**7**)]₂, posee una geometría cuadrado planar en cada átomo de paladio, y los ligantes heterocíclicos, se encuentran en posición *trans*.

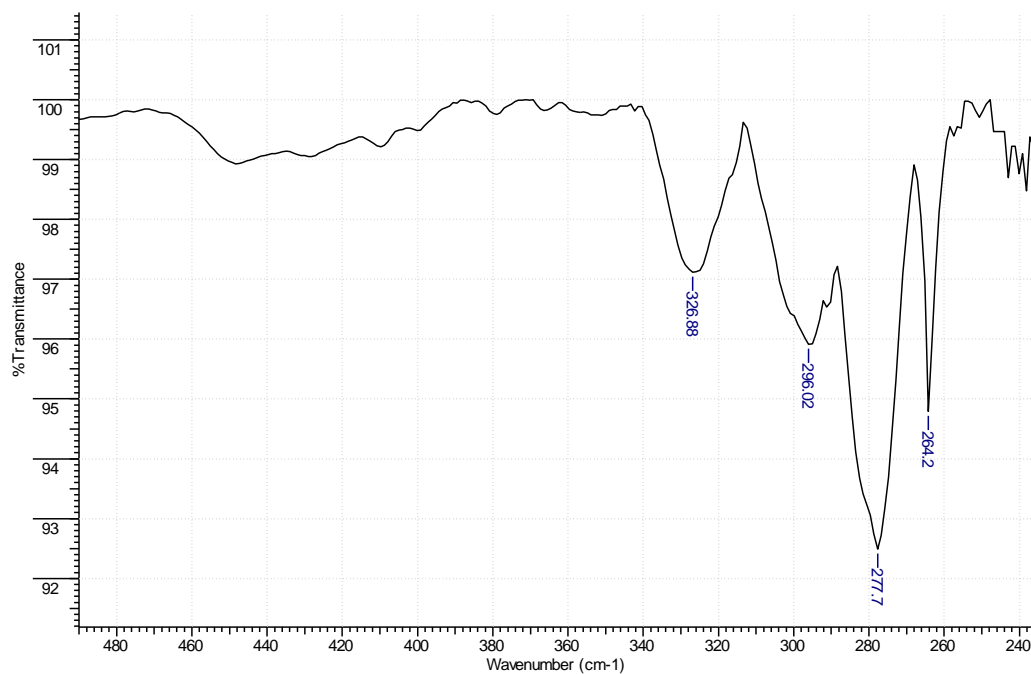


Figura 8.36. IR a bajas frecuencias del complejo *trans*-[PdCl₂(7)]₂, en pastilla de KBr

8.5.2. Espectrometría FAB masas positivo del complejo *trans*-[PdCl₂(7)]₂.

La figura 8.37, muestra el espectro FAB masas positivo de *trans*-[PdCl₂(7)]₂, en donde no se observa el ión molecular 782 *m/z*, pero se presenta el pico 567 *m/z*, que es consistente, con la disociación de un ligante pirazólico, cuyo pico es el de 215 *m/z*. El pico base es consistente con la pérdida de un metilo del ligante pirazol. ver figura 8.38.

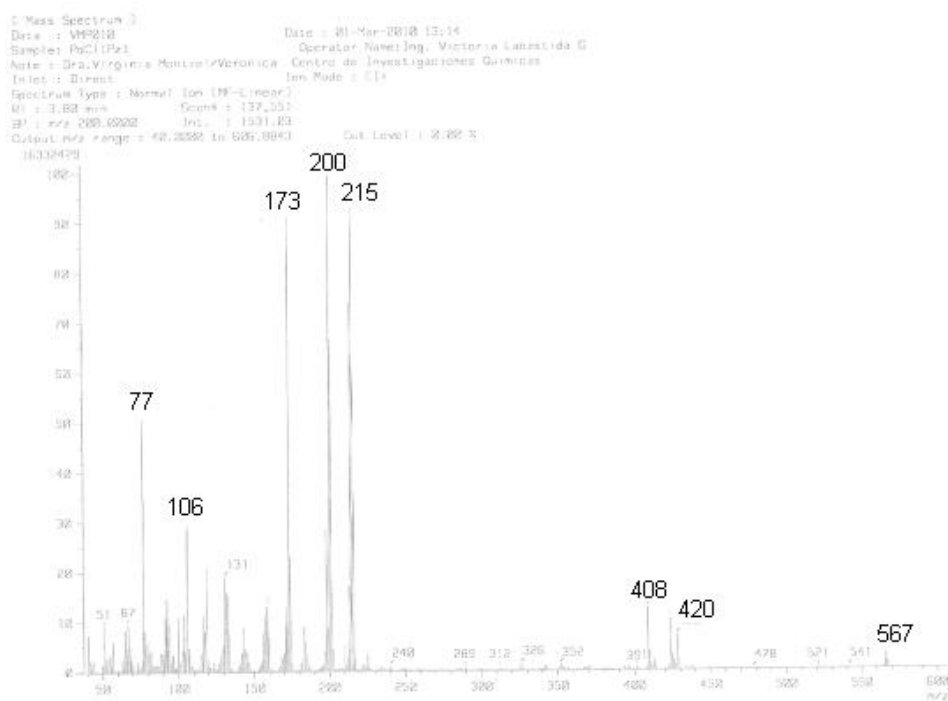


Figura 8.37. Espectrometría FAB masas del complejo *trans*-[PdCl₂(7)]₂.

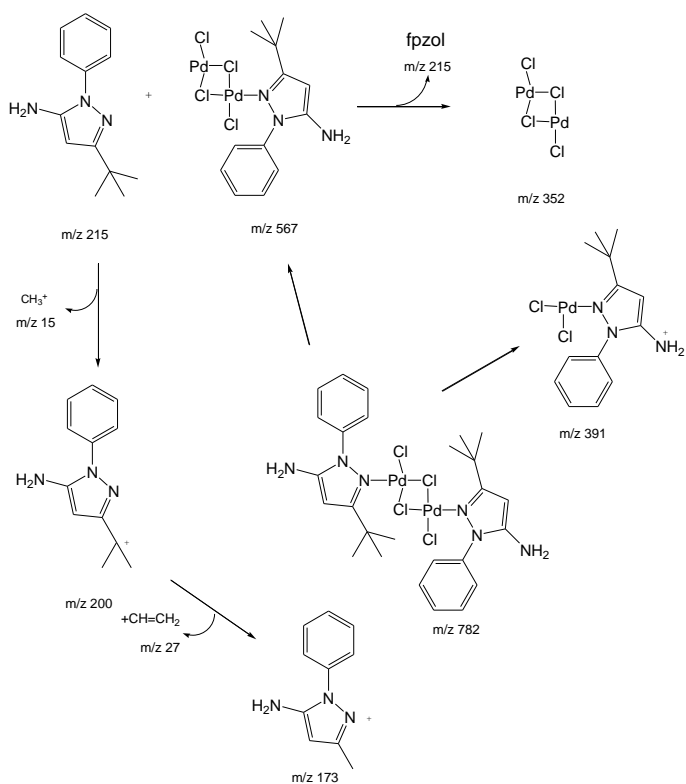


Figura 8.38. Análisis del espectro FAB masas positivo de *trans*-[PdCl₂(7)]₂.

8.5.3. RMN del complejo *trans*-[PdCl₂(**7**)]₂

8.5.3.1. RMN ¹H del complejo *trans*-[PdCl₂(**7**)]₂

La figura 8.39, muestra el espectro RMN ¹H del complejo *trans*-[PdCl₂(**7**)]₂, en el se observa el mismo patrón de señales que en el ligante libre, las señales son asignadas de la siguiente manera: A 1.21 ppm [1.22 ppm] (s, 9-H) asignada a los protones del grupo *ter*butilo; a 5.42 ppm [5.15 ppm] (s, 2 H) asignada a los protones del grupo NH₂; a 5.50 ppm [5.40 ppm] (s, 1 H) asignada al H-4; a 7.30 ppm [7.26 ppm] (t, 1 H) asignada al protón ubicado en la posición *para* del anillo bencénico; a 7.45 ppm [7.44 ppm] (t, 2H) asignada a los protones en posición *meta* del anillo bencénico; a 7.55 ppm [7.56 ppm] (d, 2H) asignada a los protones *orto* del anillo bencénico. Entre paréntesis los desplazamientos del ligante libre

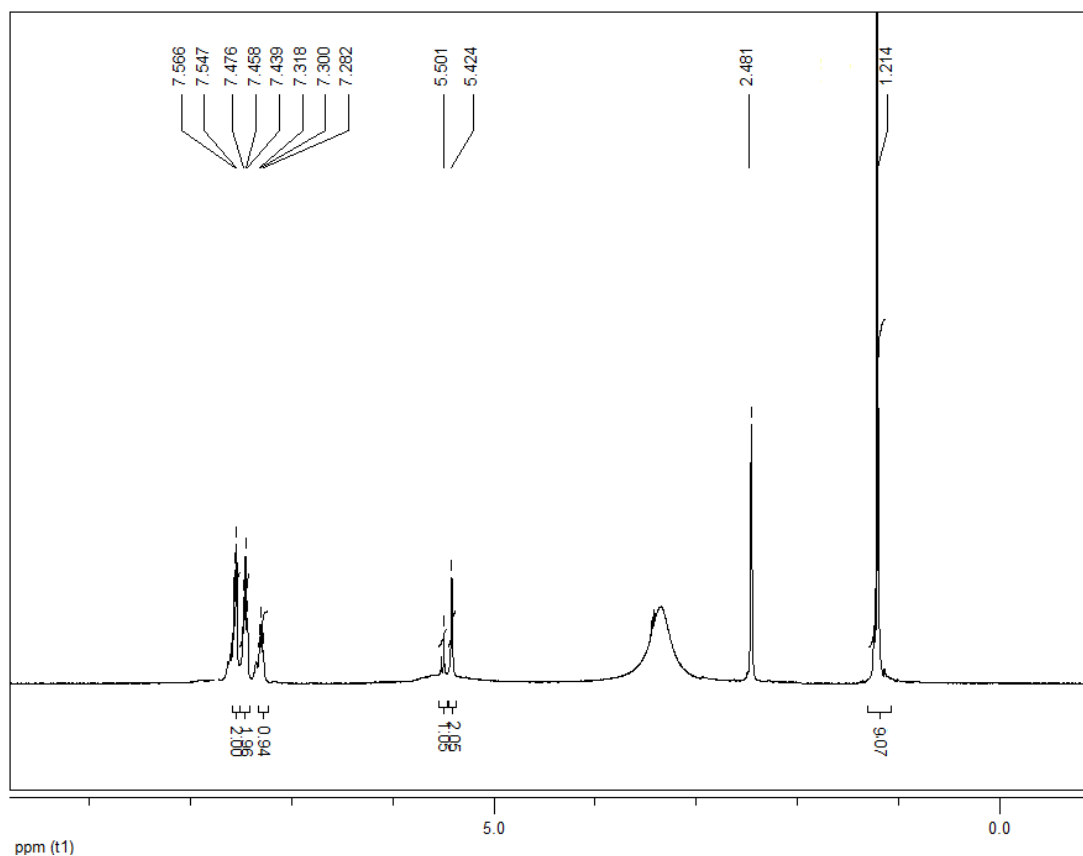


Figura 8.39. Espectro RMN ¹H del complejo *trans*-[PdCl₂(**7**)]₂, en DMSO-*d*₆

8.5.3.2. RMN ^{13}C del complejo *trans*-[PdCl₂(**7**)]₂

La figura 8.40, muestra el espectro RMN ^{13}C del complejo *trans*-[PdCl₂(**7**)]₂, en donde se observan 9 señales, las cuales se asignan así: A 30.3 ppm [30.0 ppm] asignada a los metilos; a 32.3 ppm [32.2 ppm] asignada al Cq, del *ter*butilo; a 90.0 ppm [87.4 ppm] asignada al carbono (C-H) del pirazol C-4; a 123.9 ppm [122.9 ppm] asignada al carbono *orto* del anillo aromático; a 127.1 ppm [126.0 ppm] asignada al carbono *para* del anillo aromático; a 129.5 ppm [129.4 ppm] asignada al carbono *meta* del anillo aromático; a 138.6 ppm [140.0 ppm] asignada al carbono *hipso* del anillo aromático; a 148.9 ppm [147.4 ppm] asignada al carbono C-3 del anillo pirazol; a 161.3 ppm [161.2 ppm] asignada al carbono C-5 del anillo pirazol. Entre paréntesis los valores del ligante libre.

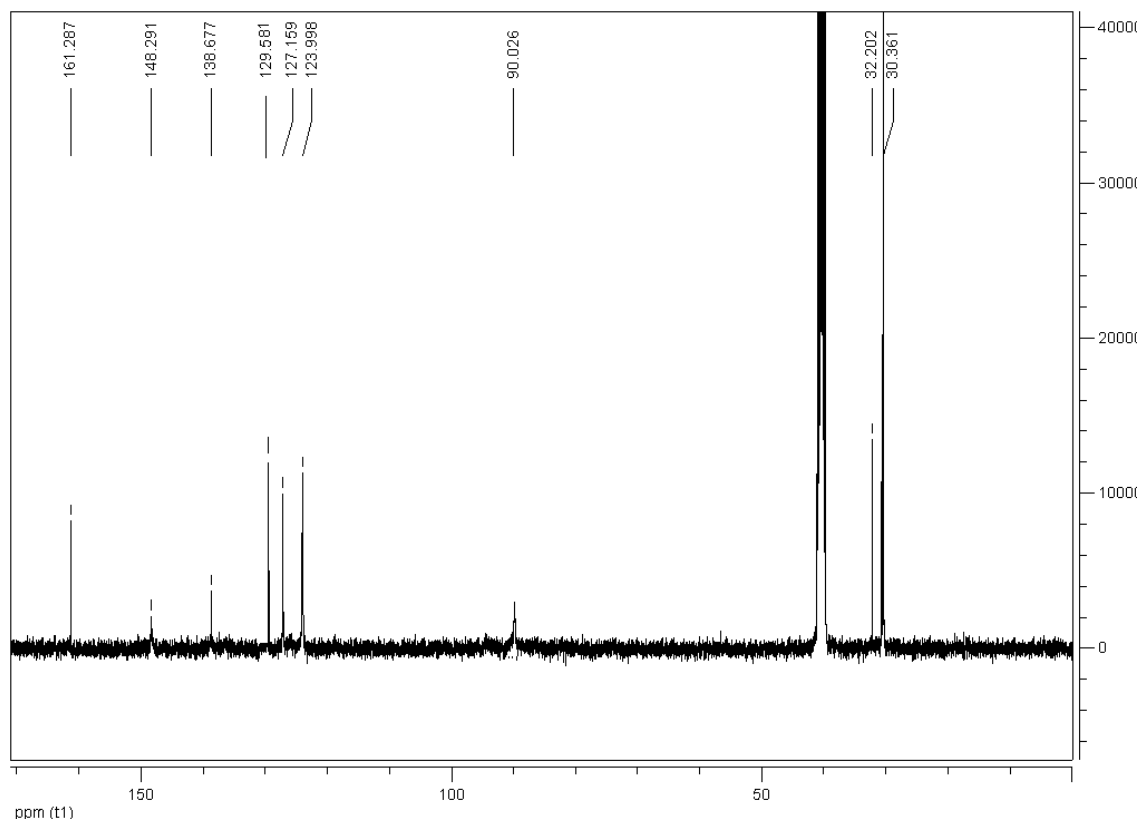


Figura 8.40. RMN ^{13}C del complejo *trans*-[PdCl₂(**7**)]₂, en DMSO-*d*₆

El análisis elemental, muestra que la relación paladio y fpzol es de 1:1, la espectroscopia IR, indica que el complejo, es un dimero, en donde dos átomos de paladio, están unidos a través

de dos cloro puente, y además poseen un cloro terminal y un ligante *N*-heterociclo, así cada átomo de paladio posee una geometría cuadrado planar. La espectrometría de FAB masas positivo, corrobora lo observado en los espectros IR, así la estructura propuesta del compuesto se da en la figura 8.41, la cual se optimizó usando teoría funcional de densidad DFT, con GAUSSIAN03 (G03), B3LYP, el conjunto base lanL2DZ para Pd, y el conjunto base 6-31G(d) para los átomos de C, N, Cl, H, O

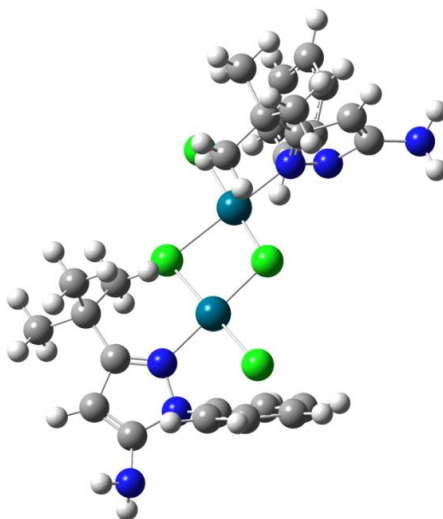
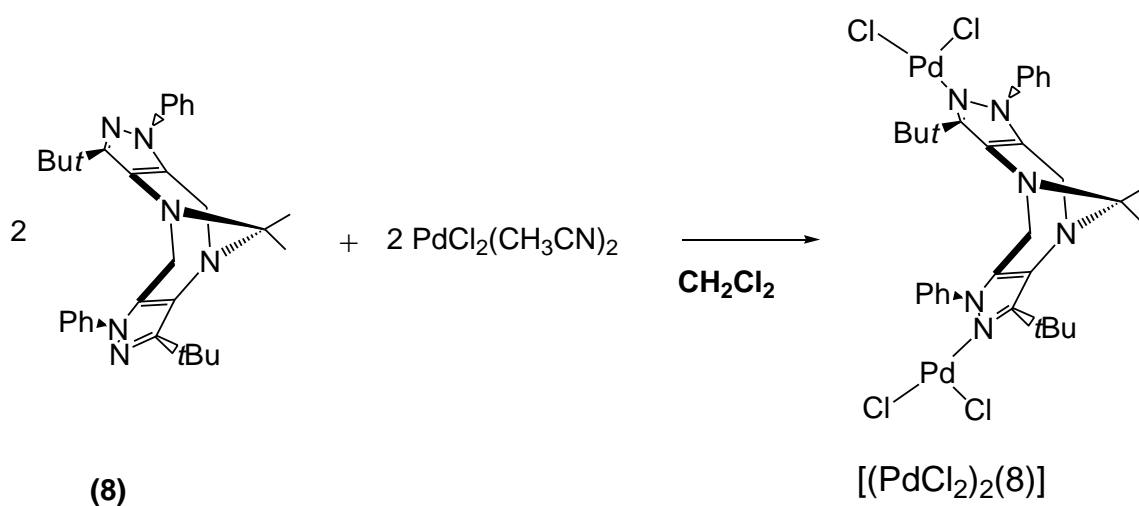


Figura 8.41. Estructura optimizada del complejo *trans*-[PdCl₂(7)]₂, Gaussian 03

8.6. Síntesis del complejo [(PdCl₂)₂(8)]



Esquema 8.6. Síntesis entre la base de Tröger y Cloruro de paladio

La reacción se realizó similar al compuesto $[\text{PdCl}_2(\mathbf{7})]_2$, con 100 mg (0.386 mmoles) de $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, 67 mg (0.144 mmoles) de (**8**), el sólido color rojo formado, pesó 148 mg para un rendimiento del 93% con respecto al precursor de paladio. El punto de fusión es de 266.3- 267.5 °C. El análisis elemental calculado % C 41.05, % H 4.01, % N 16.73; experimental %C 41.16, % H 4.26, % N 16.68. Para la formula molecular $\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{Cl}_4\text{N}_6\text{Pd}_2$

8.6.1 Espectroscopia IR del complejo PdCl_2 -(**8**)

El espectro IR del complejo $[(\text{PdCl}_2)_2(\mathbf{8})]$ presenta las vibraciones típicas del ligando con pequeños desplazamientos mostrando la interacción con el metal (ver figura 8.42). A 3058 cm^{-1} se presenta la vibración de los enlaces $=\text{C}-\text{H}$. Las vibraciones asimétricas y simétricas de los enlaces C-H de los metilos se observan a 2966 y 2867 cm^{-1} , respectivamente.

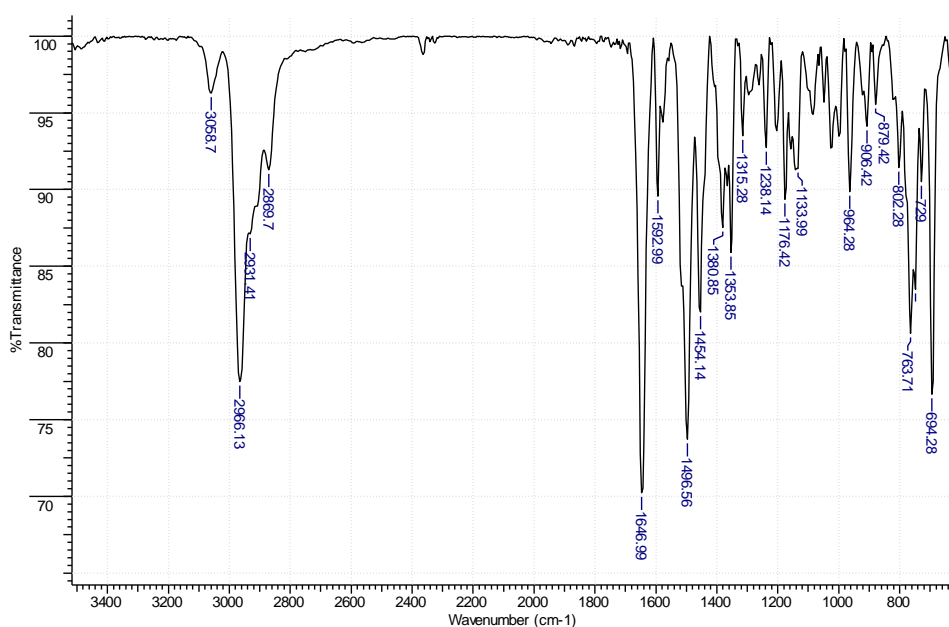


Figura. 8.42. Espectro IR del complejo $[(\text{PdCl}_2)_2(\mathbf{8})]$, en KBr.

La vibración correspondiente al enlace $\text{C}=\text{N}$, que en el ligando se observa como una banda de muy intensidad a 1646 cm^{-1} , en el complejo se presenta como una banda débil a 1564 cm^{-1} , esto muestra que la base de Tröger, interacciona con el metal a través del nitrógeno presente en el anillo pirazol, nitrógeno que además posee un par electrónico disponible.

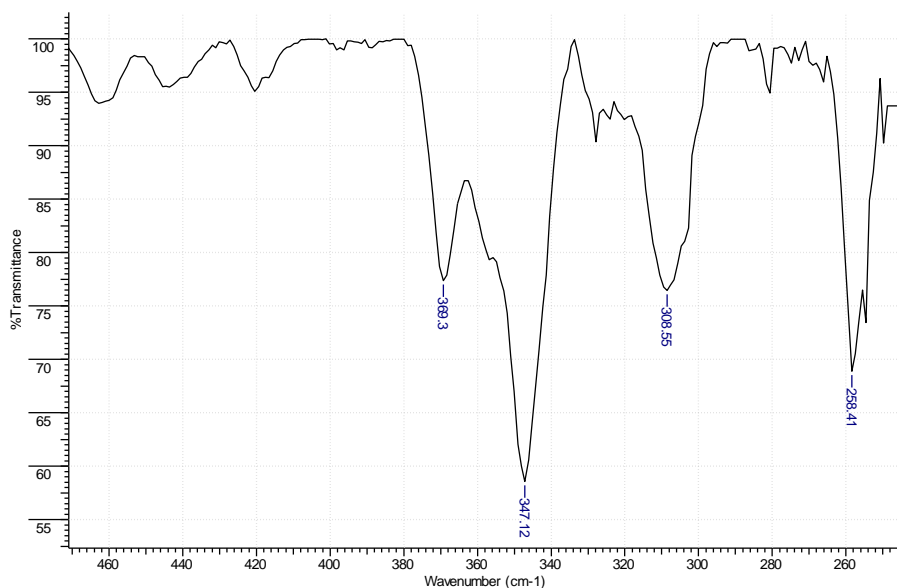


Figura. 8.43. Espectro IR de $[(\text{PdCl}_2)_2(\mathbf{8})]$, a bajas frecuencias, en KBr.

En la figura 8.43 se muestra el espectro IR a bajas frecuencias del complejo $[(\text{PdCl}_2)_2(\mathbf{8})]$, en donde se observan cuatro señales, mostrando que el complejo no es monomérico sino dimérico, pero las frecuencias vibracionales se han desplazado a mayores frecuencias, siendo consistente con un complejo dimérico del tipo *cis*- $[(\text{PdCl}_2)_2(\mathbf{8})]$ [3], en donde, la banda a 369 cm^{-1} , es consistente con la vibración de estiramiento Pd-Cl terminal [$\nu_t(\text{Pd-Cl})$] y las bandas observadas a 347 y 308 cm^{-1} , son consistentes con vibraciones de estiramiento Pd-Cl puente [$\nu_b(\text{Pd-Cl})$], en donde la banda a 308 cm^{-1} , es consistente con la vibración del enlace $\nu_b(\text{Pd-Cl})$, en donde el cloro puente está ubicado *trans* al ligando *N*-heterociclo, (**8**). Finalmente la banda a 258 cm^{-1} , es asignada a la vibración de estiramiento del enlace Pd-N.

8.6.2. RMN del complejo $[(\text{PdCl}_2)_2(\mathbf{8})]$

8.6.2.1 RMN ^1H del complejo $[(\text{PdCl}_2)_2(\mathbf{8})]$

El espectro de RMN ^1H del complejo presenta 6 señales (ver figura 8.44) y su asignación se da con relación a la figura 8.45, las asignaciones de las señales son: a 1.05 ppm (s, 18 H) asignada a los protones del grupo *ter*butilo, H-5; a 3.66 ppm (d, $J = 15.61\text{ Hz}$, 2H) asignada a los protones H-12, H_{endo}; a 4.29 ppm (s, 2H) asignada a los protones H-13; a 4.34 ppm (d, $J =$

15.61 Hz, 2H) asignada a los protones H-12, H_{exo}; a 7.30 ppm (t, 2 H) asignada a los protones H-11; a 7.49 ppm (t, 4 H) asignada a los protones H-10; a 7.86 ppm (d, 4 H) asignada a los protones H-9.

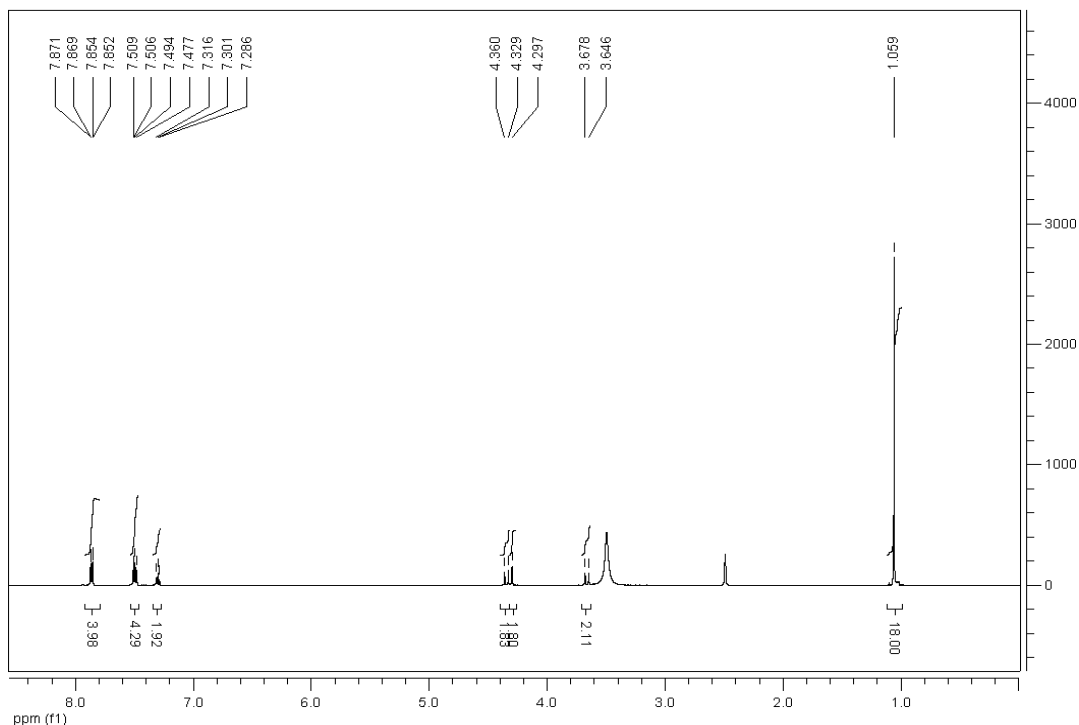


Figura 8.44. Espectro ¹H RMN del complejo [(PdCl₂)₂(8)], tomado en DMSO-*d*₆

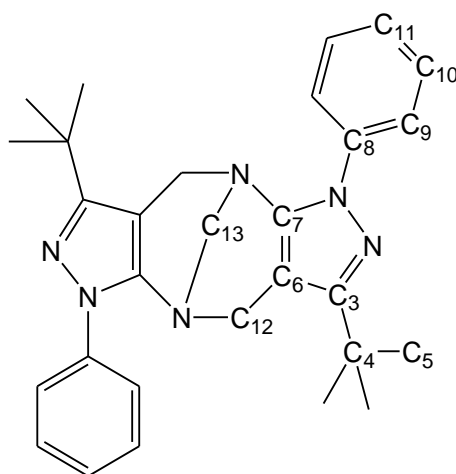


Figura 8.45. Estructura de la base de Tröger (8)

A 3.66 ppm, se observa un doblete que integra para dos protones, con constante de acoplamiento de 15.61 Hz, acoplada a la señal que se observa como un doblete que integra para dos protones a 4.34 ppm, con constante de acoplamiento de 15.61 Hz, éstas son asignadas a los protones ubicados en el carbono 12 (C-12). Como los protones presentan diferente ambiente químico son diastereotópicos. En el ligando libre, estas señales se observan a 3.68 y 4.34, mostrando que son poco afectados, por lo tanto, se corrobora, que la interacción con el metal, se presenta a través del nitrógeno ubicado en el anillo pirazólico. En el anexo 8, se presentan las ampliaciones.

8.6.2.2. RMN ^{13}C del complejo $[(\text{PdCl}_2)_2(\mathbf{8})]$

La figura 8.46, muestra el espectro RMN ^{13}C del complejo $[(\text{PdCl}_2)_2(\mathbf{8})]$, en el cual se presentan 11 señales, las cuales son asignadas así: A 29.05 ppm asignada a C-5, de los metilos; a 32.72 ppm Cq, carbono C-4; a 48.85 asignada al C-12; a 67.23 ppm asignada a C-13; a 102.13 ppm asignada a C-7; a 120.57 ppm asignada a C-9, Ph-C_{meta}; a 125.88 ppm asignada a C-11, Ph-C_{para}; a 129.21 ppm asignada a C-10 Ph-C_{orto}; a 139.13 ppm asignada a C-8 Ph-C_{ipso}; a 145.04 ppm asignada a C-6; a 155.95 ppm asignada a C-3.

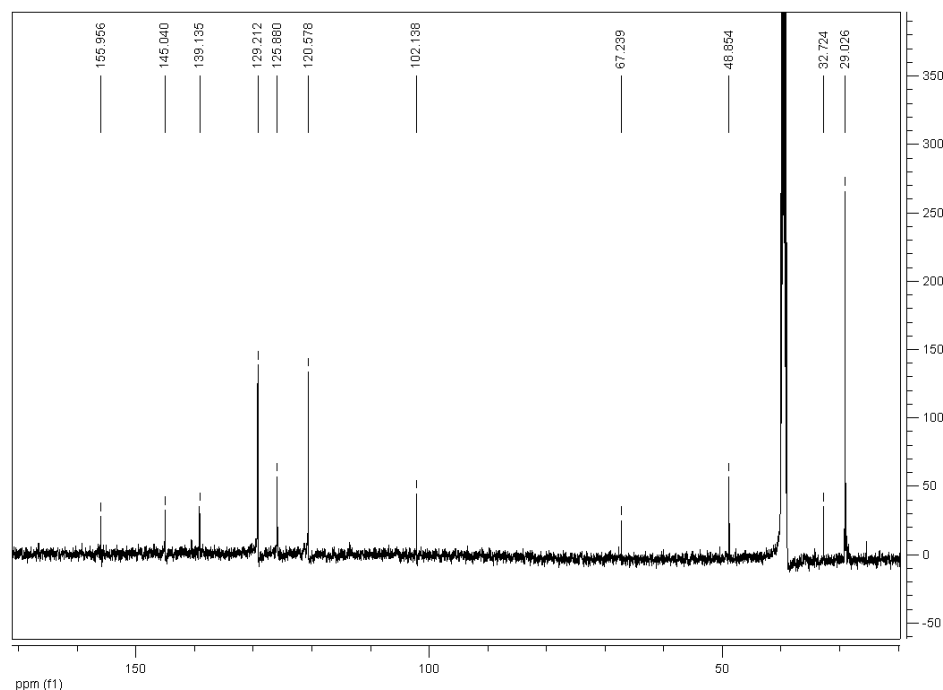


Figura 8.46. Espectro RMN ^{13}C del complejo $[(\text{PdCl}_2)_2(\mathbf{8})]$, tomado en $\text{DMSO-}d_6$

8.6.3. Cristalografía de rayos X. del complejo $[(\text{PdCl}_2)_2(\mathbf{8})]$

El compuesto se dejó cristalizar por difusión de pentano en diclorometano obteniéndose unos cristales de color rojo, la configuración de la red cristalina se presenta en la figura 8.47 y la estructura molecular del compuesto se presentan en la figura 8.48, en la tabla 8.5, se dan algunas distancias y ángulos de enlace.

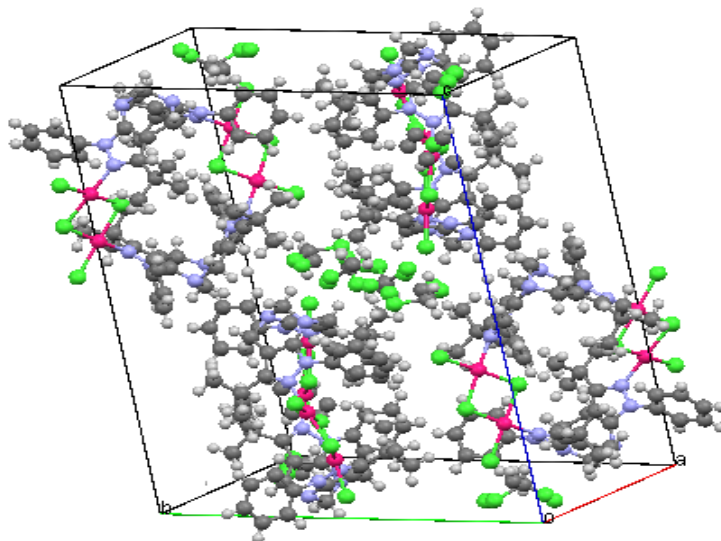


Figura 8.47 Estructura de la red cristalina del complejo $[(\text{PdCl}_2)_2(\mathbf{8})]$

La estructura obtenida por la difracción de rayos X (figura 8.48), muestra que la base de Tröger coordina a dos átomos de paladio, a través del nitrógeno ubicado dentro del anillo pirazol y que posee un par de electrones libres. El cual utiliza para coordinarse al paladio, así la base de Tröger se comporta como un ligante puente, y como posee altos impedimentos estéricos y es rígida, no funciona como un ligante didentado, así cada átomo de paladio, se coordina únicamente a una base de Tröger, por lo tanto como solo tiene dos cloros, quedaría coordinativa y electrónicamente insaturado, por lo tanto cada átomo de paladio se dimeriza, a través de dos cloros puente, formando así una geometría cuadrado planar en cada átomo de paladio. Además, como la base de Tröger no es planar, se forma un ciclo, en donde hay dos bases de Tröger, cuatro átomos de paladio y ocho átomos de cloro [3]. Lo anteriormente observado está en concordancia con lo observado en el espectro IR a bajas frecuencias, en donde el número y la posición de las bandas eran consistentes con un complejo dimérico de paladio del tipo *cis*- $[(\text{PdCl}_2)_2(\mathbf{8})]$.

de transición y que poseen un sistema de electrones π , tienen estas bandas de absorción localizadas en la región ultravioleta, los espectros de éste tipo de moléculas esta formado por intensas bandas debido a las transiciones permitidas $\pi^* \leftarrow \pi$ [4].

La banda observada a 329 nm, presenta un coeficiente de extinción molar $\epsilon = 2454$, es consistente con una transferencia de carga metal ligante (TCM-L), la cual se da desde los orbitales $d\pi$ del metal a los orbitales π^* , del derivado pirazólico de la base de Tröger ($p\pi^* \leftarrow d\pi$).

Finalmente, se observa una banda a 444 nm ($\epsilon = 59.2$), que es consistente con una transición $d-d$, que es una transición prohibida por la regla del espín y de Laporte, por ende su coeficiente de extinción molar es bajo [4-10].

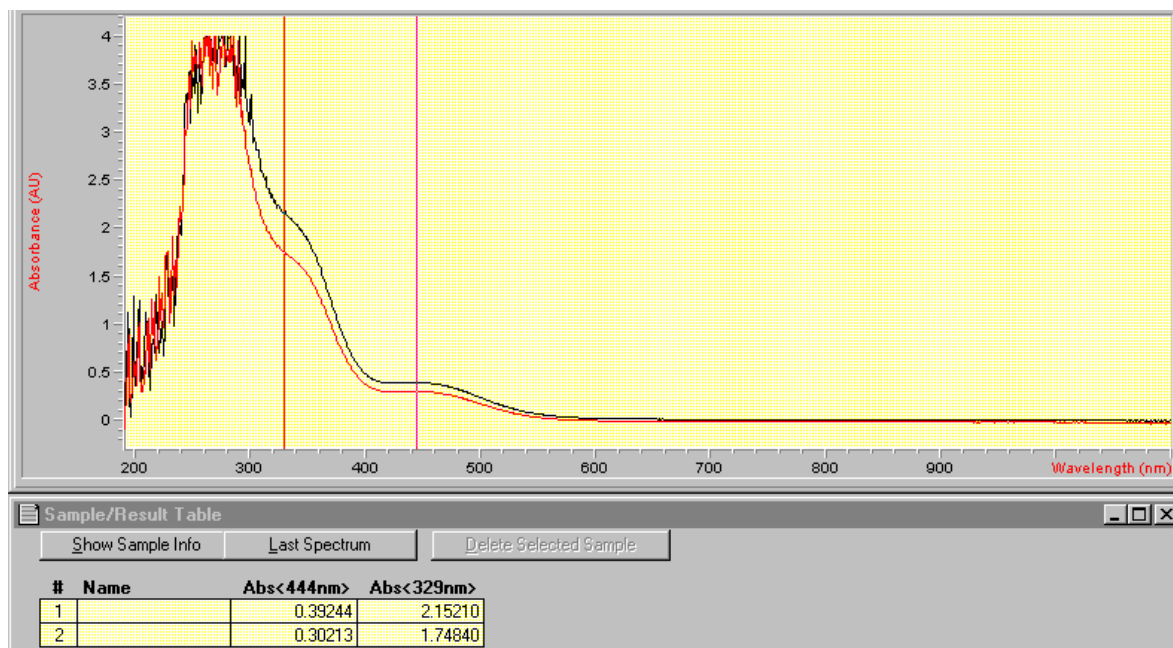


Figura 8.49. Espectro electrónico del complejo $[(\text{PdCl}_2)_4(8)_2]$, tomado en diclorometano

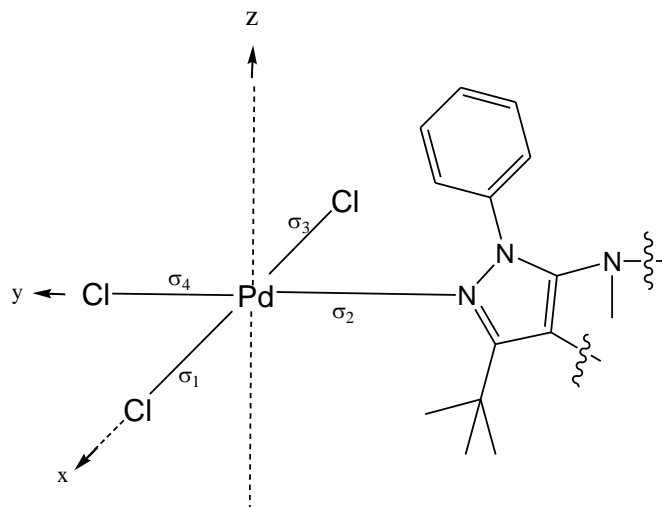


Figura 8.50. Sistema de coordenadas para el fragmento $\text{PdCl}_3(8)$

La figura 8.50, muestra un fragmento del sistema de coordenadas para el complejo de paladio con la base de Tröger, en donde, cada átomo de paladio presenta una geometría cuadrado planar, así, los orbitales de valencia del metal adecuados para la formación del enlaces σ son $4d_{x^2-y^2}$, $4d_{z^2}$, $5s$, $5p_x$, $5p_y$. El orbital $4d_{x^2-y^2}$, produce fuertes interacciones con los cuatro orbitales de valencia σ de los ligandos, mientras que $4d_{z^2}$ produce interacciones débiles, porque la mayor parte del orbital $4d_{z^2}$ se encuentra dirigido a lo largo del eje z [4, 5, 6,7].

Los orbitales $4d_{xz}$, $4d_{yz}$ y $4d_{xy}$, toman parte en la formación de enlaces π con los ligandos en especial con el ligando derivado pirazólico de la base de Tröger, el cual posee orbitales π^* vacíos de baja energía. El orbital $4d_{xy}$, interacciona con los orbitales de valencia π de los cuatro ligantes.

La construcción del orbital molecular simplificado, ubicando solamente algunas regiones de energía importantes. En la figura 8.51, se representa un diagrama de niveles de energía simplificado. Los orbitales moleculares más estables son los orbitales enlazantes σ y se encuentran localizados en los iones cloruro y en el derivado pirazólico de la base de Tröger [4, 8-10], le seguirían en orden de estabilidad, los orbitales π que se encuentran principalmente centrados en el fragmento del ligante pirazol, que interacciona con el paladio.

Los orbitales moleculares deducidos a partir de los orbitales de valencia $4d$, se encuentran en el centro del diagrama, lo cual genera que en los complejos d^8 plano cuadrado se presenten tres transiciones $d-d$, permitidas por la regla del espín, ellas son: $4dx^2-y^2 \leftarrow 4d_{xy}$; $4dx^2-y^2 \leftarrow 4dz^2$ y $4dx^2-y^2 \leftarrow 4d_{xz}$ ($4d_{yz}$), algunos autores las denominan como Δ_1 , Δ_2 y Δ_3 (respectivamente) [4-10]. En donde la transición electrónica $4dx^2-y^2 \leftarrow 4d_{xy}$, es la de menor energía, correspondiendo, a la banda con longitud de onda de 444 nm ($22.522,5 \text{ cm}^{-1}$), de la figura 8.49. Las otras dos transiciones $d-d$, no se observan, puesto que son traslapadas por las fuertes bandas de transferencia de carga metal ligando, asignada a la transición $p\pi^* \leftarrow 4d_{xy}$.

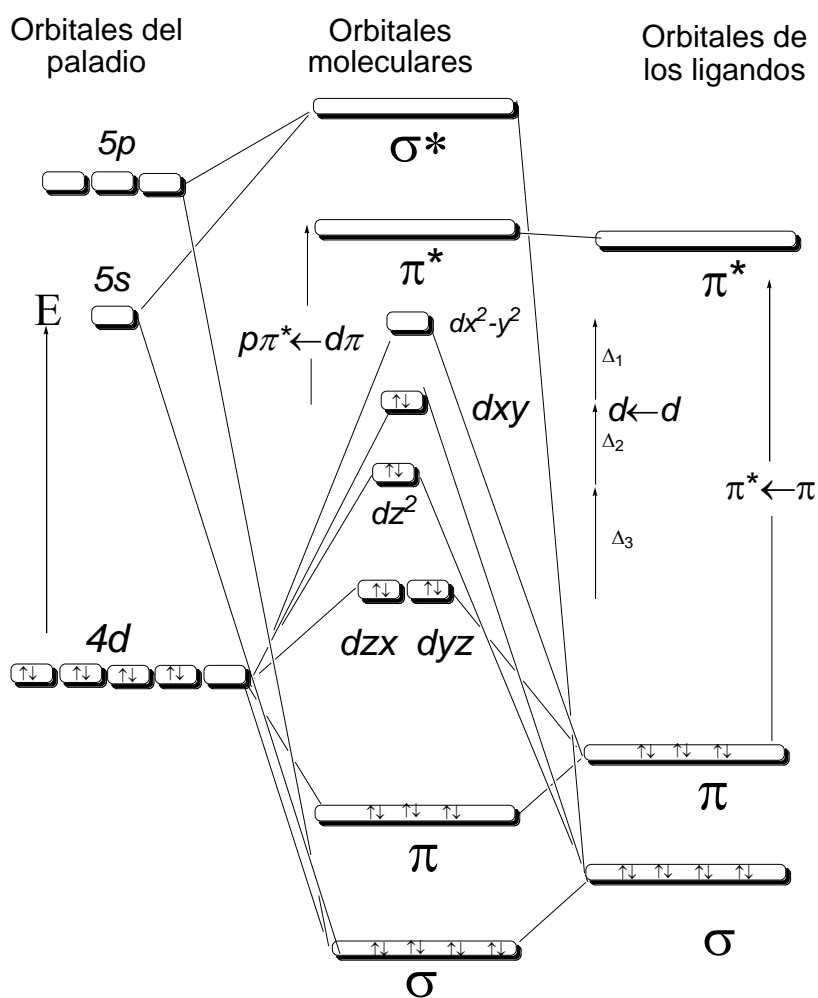
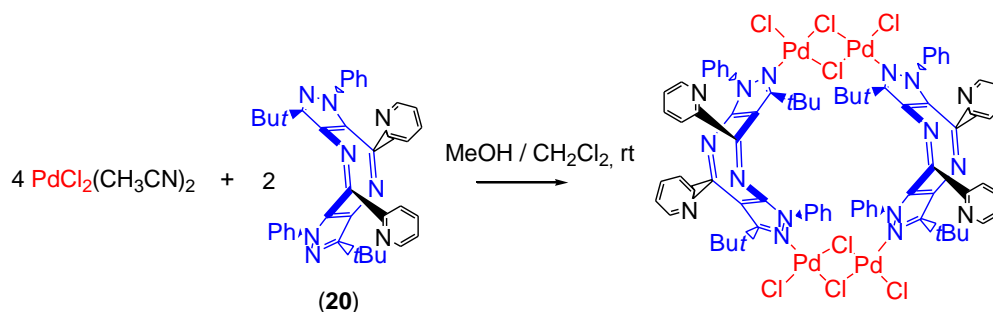


Figura 8.51. Diagrama de orbitales moleculares simplificado para cada átomo de paladio en una geometría cuadrado planar.

8.7. Síntesis del complejo $\text{Pd}_4\text{Cl}_8(\mathbf{20})_2$



Esquema 8.7. Síntesis entre la diaxocina y cloruro de paladio

En un balón de 50 mL se adicionó 50 mg (0.193 mmoles) de $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, luego se agregó 3 mL de metanol, la solución se dejó en agitación a temperatura ambiente, por cinco minutos, finalmente se adicionó 58.5 mg (0.117 mmoles) del derivado pirazólico de la diaxocina (**20**), disueltos en 1 mL de diclorometano, la solución inicialmente amarilla translúcida, después de cinco minutos de reacción generó un sólido amarillo, la reacción se siguió por capa delgada hasta la completa desaparición de la diaxocina, el sólido se filtró, se lavó con metanol y diclorometano y se secó al vacío, El sólido pesó 87.8 mg para un rendimiento del 95%. El análisis elemental calculado %C 47.22; % H 3.97; % N 11.33, experimental %C 47.13; % H 3.83; %N 11.18, para la formula molecular $\text{C}_{78}\text{H}_{72}\text{Cl}_8\text{N}_{16}\text{Pd}_4$.

8.7.1 Espectroscopia IR

La figura 8.52, muestra el espectro IR del complejo $\text{Pd}_4\text{Cl}_8(\mathbf{20})_2$, en donde se observan las bandas características del ligante Diaxocina, a 3062 cm^{-1} , se observa una banda ancha, en donde se encuentran las vibraciones de estiramiento C-H del anillo piridinico y del anillo bencénico, en el ligante libre se observan dos bandas a 3066 y 3050 cm^{-1} , mostrando, que efectivamente se presenta la coordinación con paladio.

Las vibraciones de estiramiento asimétrico de los enlaces C-H, de los metilos de los grupos *ter*butilo, se observan a 2996 y 2865 cm^{-1} . En el ligante libre se observan a 2954 y 2865 cm^{-1} , mostrando un desplazamiento a mayores frecuencias del estiramiento asimétrico del enlace

C-H, indicando que se ha presentado un fortalecimiento de éste enlace, cuando el paladio, se coordina a la diaxocina.

La vibraciones de los enlaces C=C y C=N, que en el pirazol (7), se presentan en 1596 y 1550 cm^{-1} , como dos bandas de una intensidad fuerte, y en la diaxocina (20) a 1604 y 1538 cm^{-1} , de una intensidad media, en el complejo Pd-Diaxocina, se presentan a 1592 y 1538 cm^{-1} , pero la señal a 1592 cm^{-1} , se observa como una banda de una intensidad baja y la banda a 1538 cm^{-1} , de una intensidad muy fuerte. Éste fenómeno también es observado con las dos bandas características del anillo aromático monosustituido, que en el ligante diaxocina se observan como bandas de intensidad media, cuando la diaxocina está coordinada al metal, la banda a 756 cm^{-1} , es de una intensidad muy fuerte, mientras que la banda a 688 cm^{-1} , de baja intensidad.

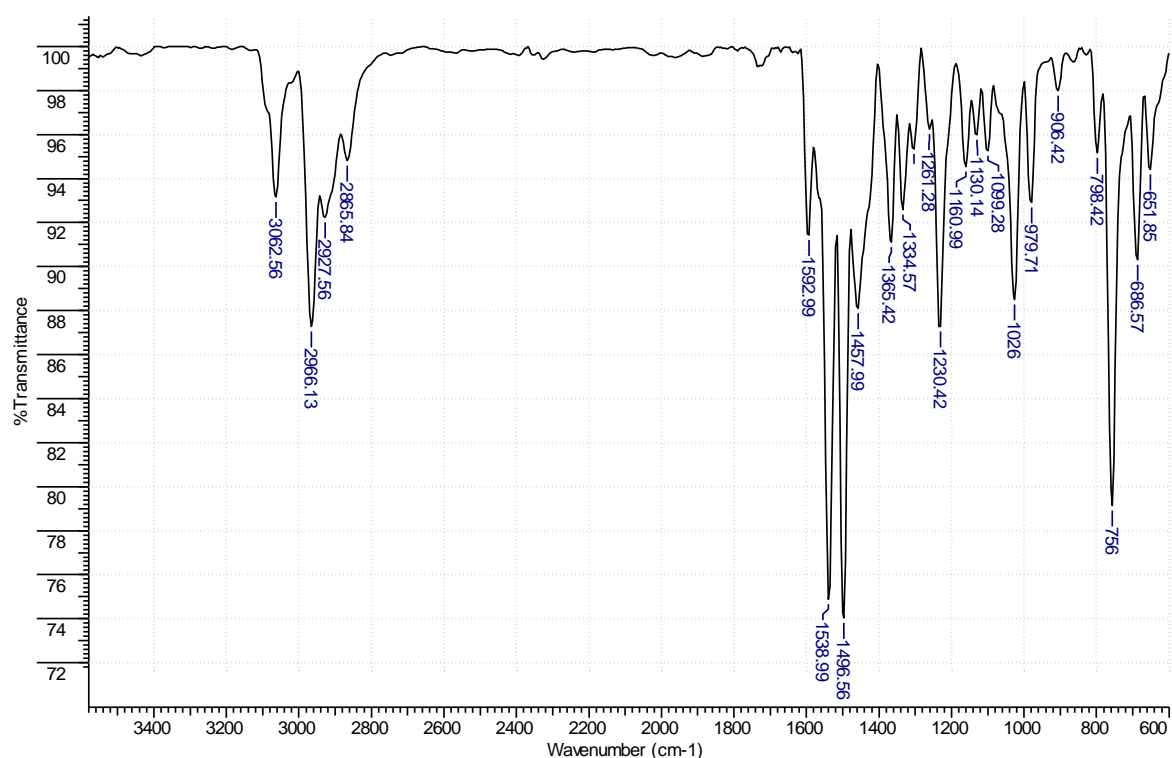


Figura 8.52. Espectro IR del complejo $\text{Pd}_4\text{Cl}_8(\mathbf{20})_2$, en pastilla de KBr

La figura 8.53, muestra el espectro IR a bajas frecuencias del complejo Pd-Diaxocina, en donde se observan tres bandas alrededor de 354, 323 y 302 cm^{-1} , siendo consistentes con las vibraciones de estiramiento Pd-Cl, en un complejo puente, del tipo *cis*- $\text{Pd}_2\text{Cl}_4\text{L}_2$. La

vibración característica del enlace Pd-Cl terminal [ν_t Pd-Cl], se ha desdoblado en dos señales a 356 y 354 cm^{-1} . La vibración del enlace Pd-Cl puente [ν_b Pd-Cl], *trans* al cloro terminal, se observa como una señal que se ha desdoblado en 326 y 323 cm^{-1} . Mientras que la vibración del enlace Pd-Cl puente [ν_b Pd-Cl], *trans* al nitrógeno de la diaxocina se observa a 302 cm^{-1} . La banda a 253 cm^{-1} , es asignada a la vibración del enlace Pd-N

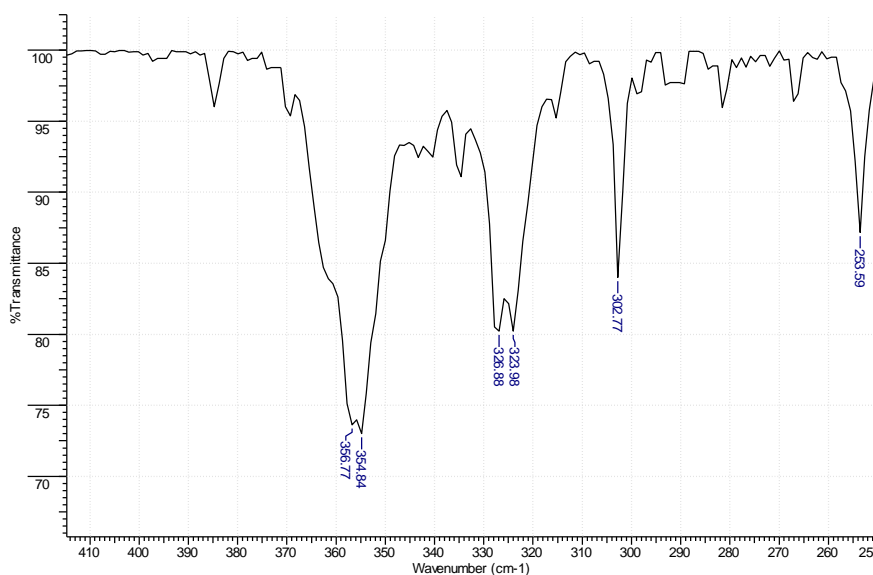


Figura 8.53. Espectro IR a bajas frecuencias del complejo $\text{Pd}_4\text{Cl}_8(\mathbf{20})_2$, en pastilla de KBr

8.7.2. Espectrometría FAB masas del complejo $\text{Pd}_4\text{Cl}_8(\mathbf{20})_2$.

La figura 8.54, muestra el espectro FAB masas del complejo $\text{Pd}_4\text{Cl}_8(\mathbf{20})_2$, en donde se observan picos característicos de la diaxocina (**20**) ligada al paladio, en forma de un ciclo. Los picos a 1132 y 780 m/z , que corresponderían a los iones $\text{Pd}_3\text{Cl}_6(\mathbf{20})$ y $\text{PdCl}_2(\mathbf{20})$, respectivamente, indican que el complejo se ha fraccionado, como se muestra en la figura 8.55

El ión $\text{PdCl}_2(\mathbf{20})$, puede sufrir la pérdida de dos átomos de cloro, a través de una reducción, generando la especie de Pd^0 , $\text{Pd}(\mathbf{20})$ con 709 m/z , que corresponde al pico base (ver figura 8.55a.). Además los picos con 604 m/z (Diaxo), corresponde a la diaxocina y el de 723 m/z , es consistente con la pérdida del grupo *ter*butilo a partir del ión con masa 780 m/z .

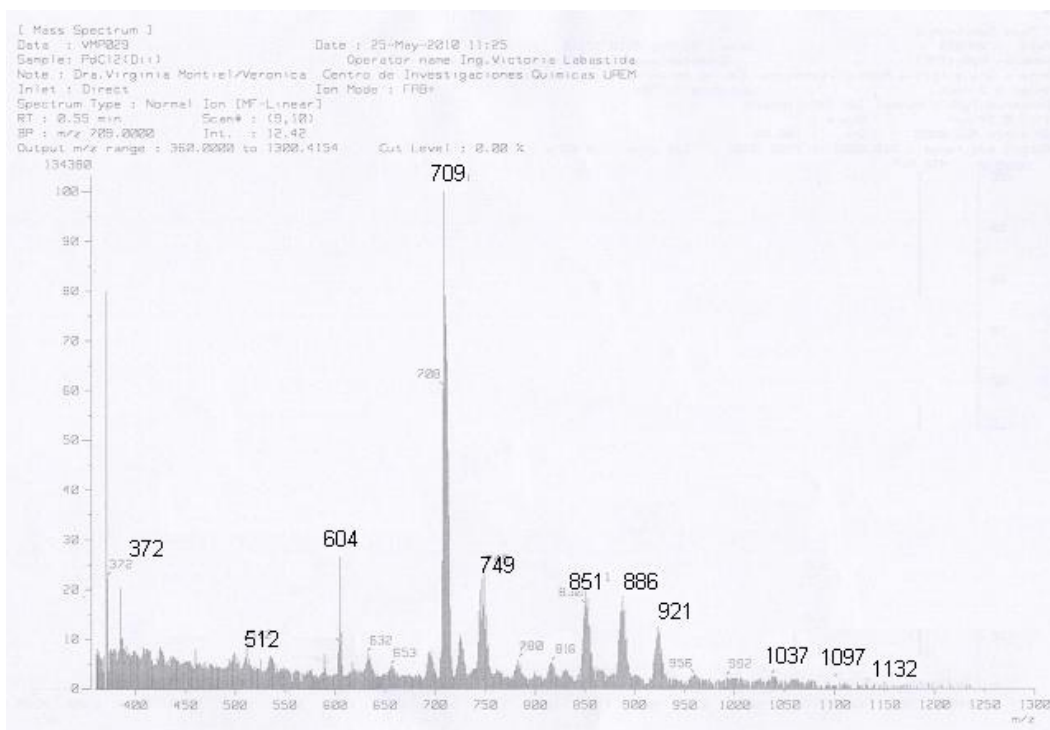


Figura 8.54. Espectrometría FAB masas positivo del complejo Pd₄Cl₈(**20**)₂

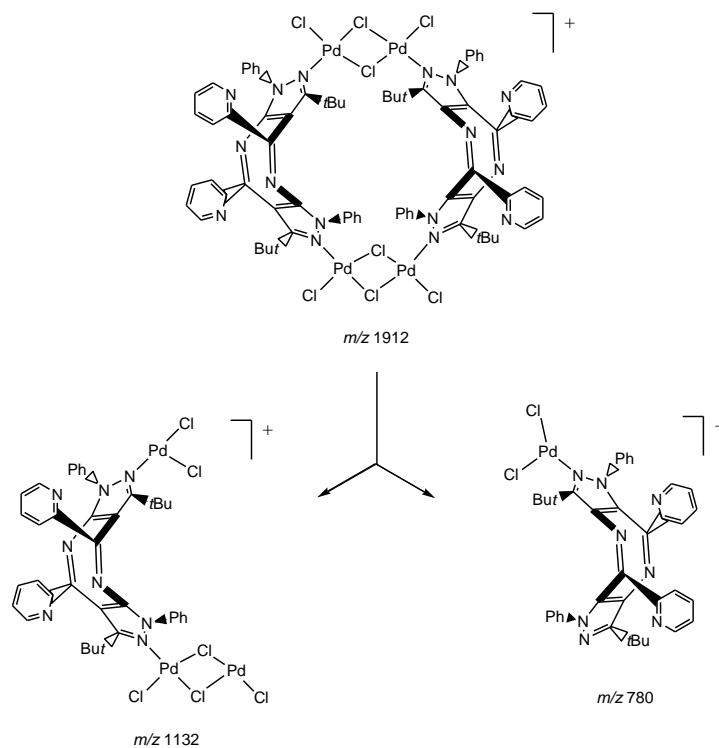


Figura 8.55. Caracterización del FAB masas de complejo Pd₄Cl₈(**20**)₂

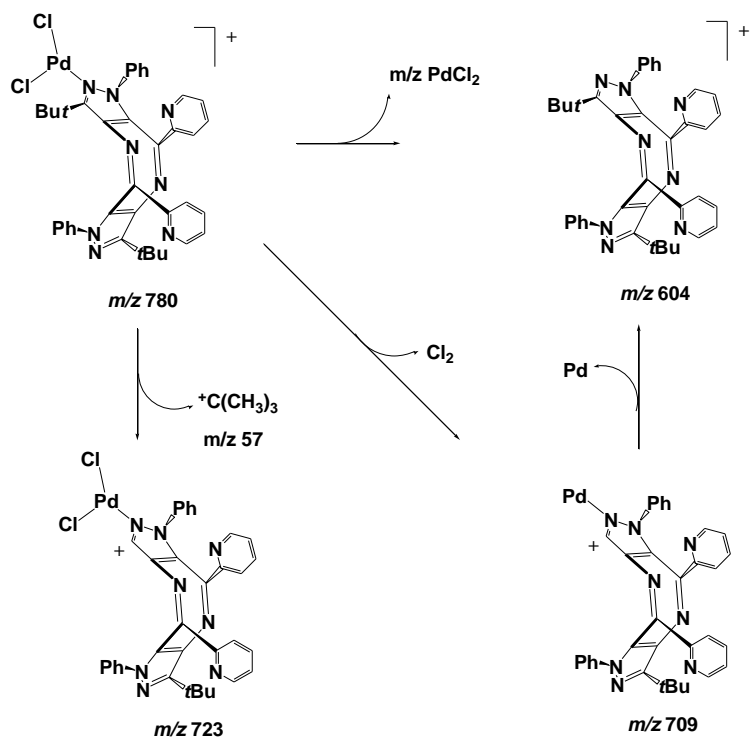


Figura 8.55.a. Caracterización del FAB masas de complejo $\text{Pd}_4\text{Cl}_8(\mathbf{20})_2$

8.7.3. RMN ^1H del complejo $\text{Pd}_4\text{Cl}_8(\mathbf{20})_2$

En la figura 8.56, se presenta el espectro RMN ^1H del complejo $\text{Pd}_4\text{Cl}_8(\mathbf{20})_2$, el cual se realizó a 80 °C, debido a la baja solubilidad del compuesto, el espectro muestra 7 señales, la señal a 7.53 ppm, que se observa como un doblete ancho, integra para seis protones, mostrando que hay dos señales traslapadas, así, coinciden, con los ocho hidrógenos presentes en la Diaxocina. La asignación de la señales se da a continuación: a 0.92 ppm (s, 18 H), asignada a los protones del grupo *ter*butilo; a 7.35 ppm (s.a, 2H) asignada a H-16; a 7.53 ppm (s.a, 6H), asignada a H-11, Ph-H_{para} y a H-10, Ph-H_{meta}; a 7.98 ppm (s.a, 2-H) asignada a H-15; a 7.79 ppm (s.a, 4 H) asignada a H-9, Ph-H_{orto}; a 8.08 ppm (s.a, 2H) asignada a H-14; a 8.64 ppm (s.a, 2H) asignadas a H-17. Las asignaciones se realizan con relación a la figura 6.6

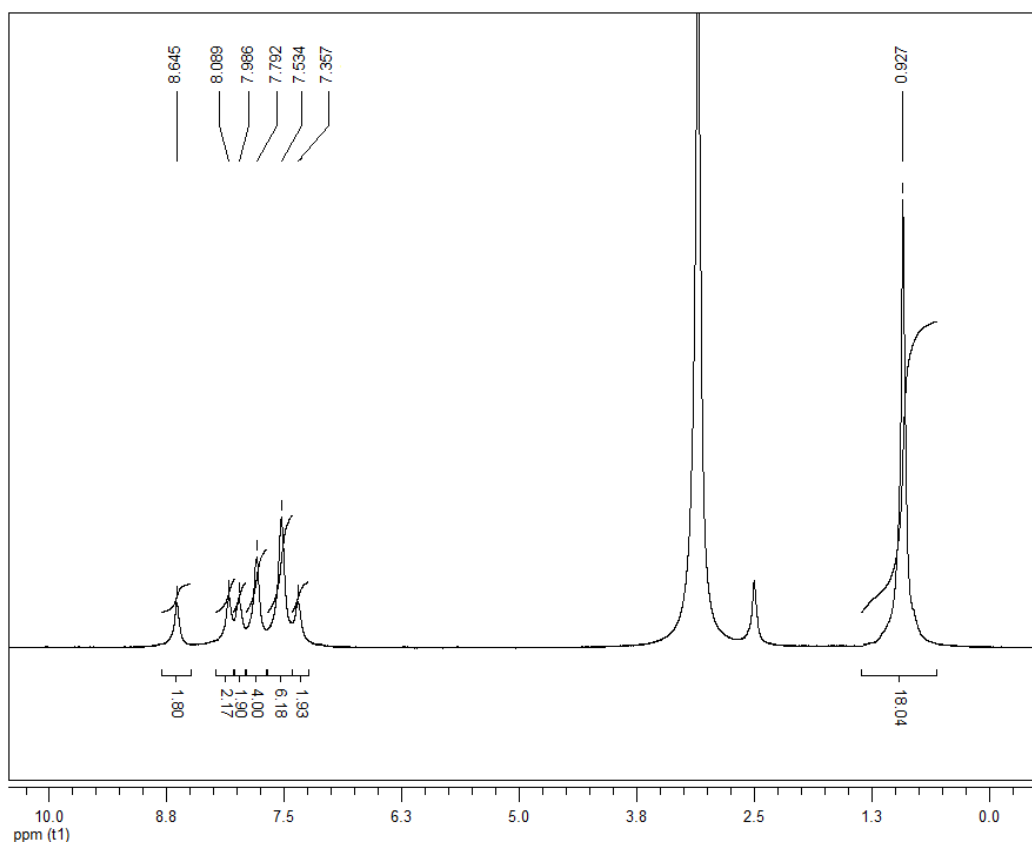


Figura 8.56. RMN ^1H del complejo $\text{Pd}_4\text{Cl}_8(\mathbf{20})_2$, en $\text{DMSO}-d_6$, 80 °C

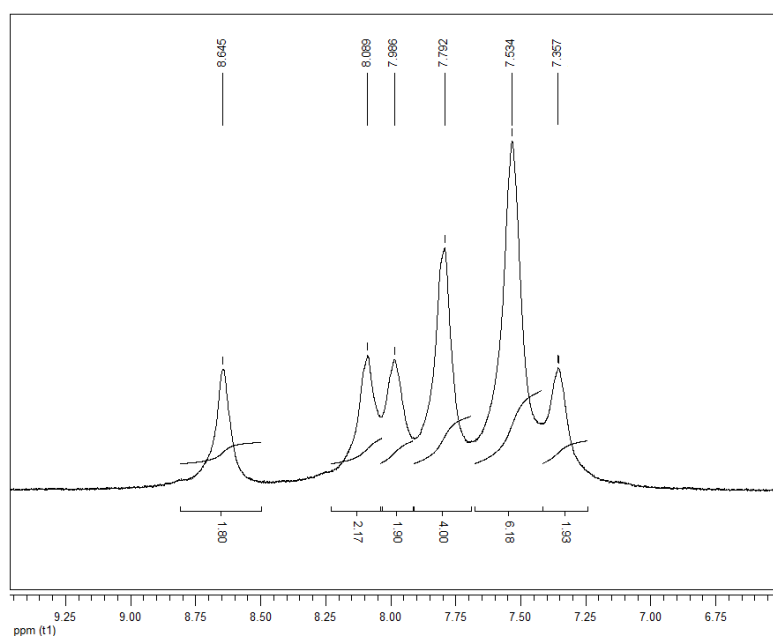


Figura 8.56.a RMN ^1H del complejo $\text{Pd}_4\text{Cl}_8(\mathbf{20})_2$, en $\text{DMSO}-d_6$, 80 °C

La señal a 8.65 es asignada al protón “*orto*” al nitrógeno, del anillo de la piridina, señal que en el ligando libre se observa a 8.64 ppm, esto indica que el metal se coordina al ligando por el nitrógeno pirazólico y no por el grupo imino.

El análisis elemental, la espectrometría de masas, los espectros IR y RMN, permiten indicar que la estructura del complejo es consistente, con la presentada en la figura 8.57

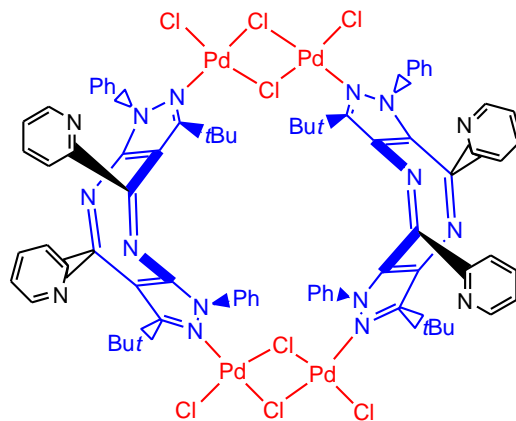


Figura 8.57. Estructura propuesta para el complejo $\text{Pd}_4\text{Cl}_8(20)_2$

8.8 CONCLUSIONES

Se obtuvieron los complejos del tipo $[\text{PdCl}_2(\text{N-het})]_2$, donde *N-het* son derivados piridínicos de amino-chalconas, amino-indolinonas y el ligante aminopirazol, y complejos macrocíclicos (ciclofanos) del tipo $[\text{Pd}_4\text{Cl}_8(\text{N-het})_2]$, donde los *N-het* son los derivados pirazólico de la base de Troger y de la diazocina.

El espectro IR a bajas frecuencias de los complejos del tipo $[\text{PdCl}_2(\text{N-het})]_2$, donde *N-het* son chalconas e indolinonas, muestran cuatro bandas entre 330 y 280 cm^{-1} , la banda a mayor frecuencia es asignada la vibración del enlace Pd-Cl terminal, $[\nu_t(\text{Pd-Cl})]$, y las otras dos a las vibraciones de estiramiento Pd-Cl puente $[\nu_b(\text{Pd-Cl})]$, y la señal a menor frecuencia es asignada ala vibración Pd-N, siendo consistentes con complejos de paladio cuadrado planares del tipo *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{N-het})]_2$, la simetría del complejo es C_{2h} , ya que posee un eje C_2 , pero

no posee un C_2 perpendicular al eje principal y tiene un plano especular perpendicular al eje principal.

Los espectros de RMN 1H de los complejos del tipo $[PdX_2(\mathbf{9})]_2$, donde $X = Cl, Br$ y I , y $(\mathbf{9})$ es la chalcona, (E) -1-(2-aminofenil)-3-(piridin-4-il)prop-2-en-1-ona, muestran que los desplazamientos químicos de los protones en el anillo de la piridina, se desplazan a campo más bajo con respecto al ligante libre, además se observa que se desplazan a campo más bajo, al disminuir la electronegatividad (de Pauling) del haluro, indicando que la piridina dona mayor densidad de carga, cuando el paladio, tiene como ligandos a los átomos de yodo, que cuando tiene como ligantes a bromo o cloro. Esto es debido a que el ligante yodo, es un mal donador σ de densidad electrónica, por lo tanto, el metal, le quita mayor densidad de carga al anillo de la piridina, generando que los protones “*orto*” al nitrógeno piridinico, pierdan una mayor densidad electrónica, desplazándose a campos más bajos. Esto indicaría, que el enlace Pd-N es más fuerte cuando el haluro es yodo que cuando es bromo o cloro.

Los estudios IR de los complejos, muestran que la vibración $C=O$, presenta un mayor desplazamiento a mayor frecuencia en los complejos de paladio con los ligandos $(\mathbf{13})$ y $(\mathbf{14})$, que con los grupos 2-piridil, que son las indolinona y chalcona, con el grupo 4-piridil, mostrando, que en los complejos con los ligandos $(\mathbf{13})$ y $(\mathbf{14})$, el enlace $C=O$, es más corto, más fuerte, mientras que en los complejos de paladio con los ligandos $(\mathbf{11})$ y $(\mathbf{12})$, el enlace es más débil y más largo, siendo consistente con un aumento de su densidad electrónica, generada por la atracción de la densidad electrónica del doble enlace, dejando al sistema σ - β insaturado con una menor densidad electrónica, presentando el carbono β , con un carácter más electrofílico. Lo anteriormente observado fue corroborando, en los estudios de RMN, en donde la característica importante es que en el sistema σ - β insaturado, el doble enlace $C=C$, se hace más débil, debido a una pérdida de densidad electrónica, el desplazamiento a campo bajo, muestra que evidentemente, hay un aumento en el carácter positivo del carbono β , haciéndolo más electrofílico.

Los estudios de IR a bajas frecuencias de los complejos de paladio con los ligantes chalconas, indolinoas y el aminopirazol, muestranse cuatro bandas, las son asignadas a una vibración de estiramiento Pd-Cl terminal $[v_t(Pd-Cl)]$, dos modos vibracionales del

estiramiento Pd-Cl puente [$\nu_b(\text{Pd-Cl})$], y a la vibración del enlace Pd-N-het, por lo tanto, poseen una geometría cuadrado planar en cada átomo de paladio, y los ligantes heterociclos, se encuentran en posición *trans*, así los complejos presentan una simetría C_{2h} .

BIBLIOGRAFIA

1. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, J. Wiley, Sons (Eds.), Part B, sixth ed. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2009**, p. 193.
2. R. J. Goodfellow, P.L. Goggin, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc. A*, (**1967**), 1897-1900.
3. F. Cuenú, R. Abonia, A. Bolaños, A. Cabrera, *J. Organomet. Chem.*, 696, (**2011**), 1834-1839.
4. D. Sutton, Espectros electrónicos de los complejos de los metales de transición, Reverté S.A., Barcelona,
5. S. F. Kettle, *Physical Inorganic Chemistry, A coordination Approach*, Oxford University press, New York, 1998.
6. S. F. Kettle, *Coordination Compounds*, Thomas Nelson and Sons, Ltd, Great Britain, 1969.
7. B. N. Figgis, M. A. Hitchman, *Ligand Field Theory and, its applications*, Wiley-VCH, New York, 2000.
8. J. Barrett, *Understanding Inorganic Chemistry, the understanding physical principles*, Ellis Horwood, New York, 1991.
9. J. R. Gispert, *Química de Coordinación*, Ediciones Omega, Barcelona, 2000.
10. D.F. Shriver, P.W. Atkins, *Química Inorgánica*, cuarta edición, Ma Grau Hill, México, 2008

9. HIDROFORMILACIÓN EN FASE HOMOGÉNEA DE ALIL Y PROPENILBENCENOS

9.1 Hidroformilación en fase homogénea de eugenol con el complejo $\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(4\text{-tbp})$.

En la tabla 9.1, se presentan los resultados de la hidroformilación de eugenol, (**15**), con el complejo $\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(4\text{-tbp})$, y en la figura 9.1, los productos de las reacciones de hidroformilación.

9.1.1. Efecto de la presión en la hidroformilación de eugenol con $\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(4\text{-tbp})$,

Las entradas 2, 9 y 10 de la tabla 9.1, muestran el efecto de la presión total, en la hidroformilación de eugenol, en donde se observa que al aumentar la presión total del sistema, aumenta la actividad y la selectividad hacia los productos oxo, en especial hacia el aldehído lineal (**33**). Además disminuye levemente la selectividad hacia el aldehído β , (**32**) y hay una disminución importante en la selectividad hacia el aldehído α (**31**). Lo anterior indica que al aumentar la presión total, las reacciones de isomerización disminuyen, disminuyendo la selectividad hacia las reacciones de eliminación de hidrógeno β , que conducen a la reacción de isomerización, siendo esto favorecido por la mayor cantidad de moléculas de hidrógeno presentes, lo que favorece las reacciones de adición oxidativa de hidrógeno, y la posterior eliminación reductiva, que da lugar a la formación del aldehído lineal y la regeneración de la especie catalíticamente activa. Baricelli, al realizar la hidroformilación de eugenol en condiciones bifásicas, encontró que al aumentar la presión del sistema, aumenta la actividad y la selectividad hacia los aldehídos en especial, hacia el aldehído β , y no reporta la producción del aldehído α . [1]

Tabla 9.1 Selectividad en la hidroformilación de eugenol con el complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(4\text{-}t\text{bpy})]$

entrada	TOF (h^{-1})		% Conv. (30)	% Conv. (15)	% Conv. (16)	Selectividad a aldehídos		
						(31)	(32)	(33)
1	217.2	10 h	0	72.40	9.4	12.6	42.0	45.4
2	125	24 h	1.3	100.0	18.8	14.3	38.1	47.6
3	125	48 h	1.8	100.0	0.00	13.6	39.4	47.0
4	125	24' h	1.6	100.0	0.00	13.8	37.4	48.8
5	125	24''' h	4.76	100.0	0.00	19.1	40.5	40.4
6	125	40/20	9.1	100.0	0.00	14.9	38.1	47.0
7	90.8	20/40	0.0	72.70	32.0	9.1	34.1	56.8
8	83.3	20/40*	0.0	100.0	0.0	14.11	37.48	47.14
9	119	40bar	7.6	95.2	9.4	19.7	40.6	39.7
10	250	80bar	1.1	100.0	2.7	10.8	36.2	53.0
11	125	80 °C	0.0	100.0	0.0	8.5	39.7	51.8
12	110.6	60 °C	1.1	88.5	6.6	5.6	40.0	54.4
13	83.1	4-<i>t</i>bpy	0.0	66.5	2.8	0.0	33.3	66.7
14	73.5	isoeugenol	0.0	0.00	58.8	51.33	41.17	7.50

Condiciones de reacción: relación catalizador sustrato 1:3000, temperatura 100°C, 60 bar (P_{H_2} = 30 bar y P_{CO} = 30 bar) solvente benceno (30 mL), eugenol 0,5 mL., T= Tiempo de reacción 24 horas, 24'= 24 horas después de la nueva adición de Eugenol, 40/20= P_{H_2} = 40 bar y P_{CO} = 20 bar, 20/40= P_{H_2} = 20 bar y P_{CO} = 40 bar, 24'''= 24 horas después de la segunda adición de eugenol (72 horas) 20/40*= 36 horas de reacción. En la hidroformilación de isoeugenol, las condiciones de reacción son: temperatura 100°C, relación catalizador sustrato 1:3000, tiempo de reacción 24 horas, presión total del sistema 60 bar (P_{H_2} = P_{CO} = 30 bar).

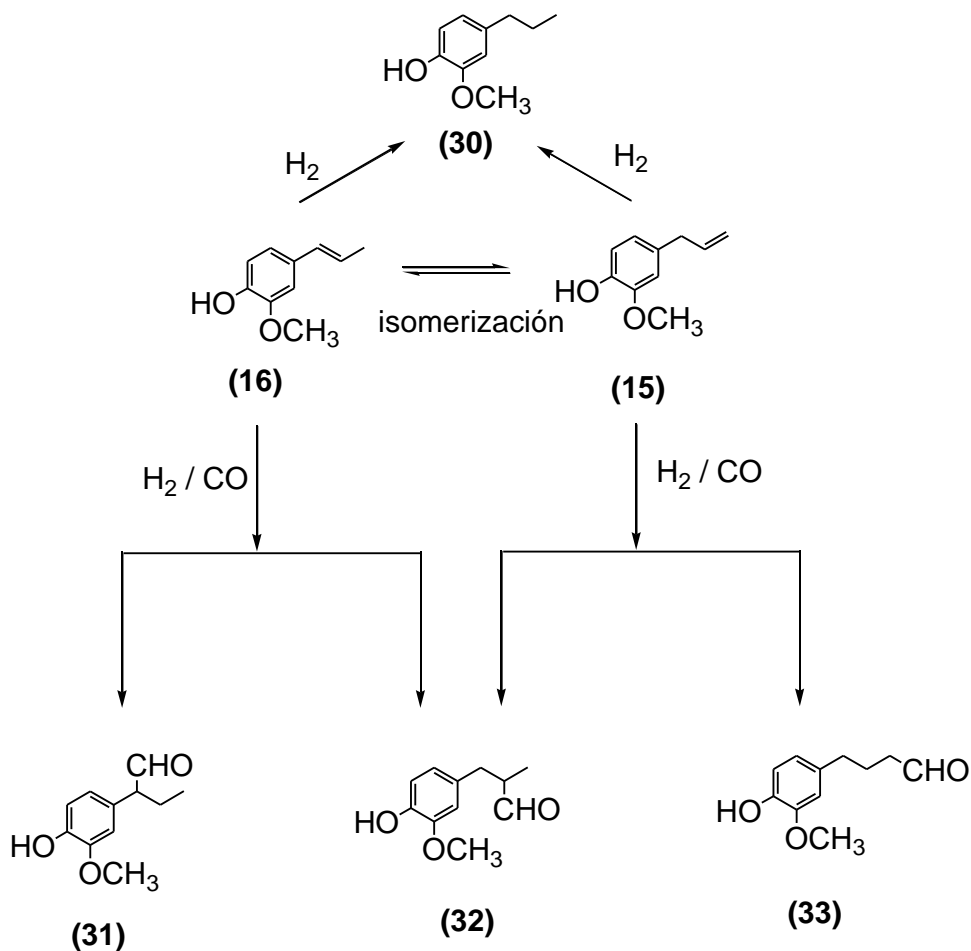


Figura 9.1. Productos de la Hidroformilación de eugenol

9.1.2. Efecto de las presiones parciales en la hidroformilación de eugenol con el complejo $RhCl(\eta^4-1,5-COD)(4-tbpy)$,

El efecto de la presión parcial de hidrógeno y monóxido de carbono en la hidroformilación de eugenol, muestran que al aumentar la presión parcial de hidrógeno, aumenta la conversión de eugenol, disminuye la selectividad hacia isoeugenol y aumenta la selectividad hacia las reacciones de hidrogenación (Tabla 9.1, entrada 6). Siendo consistente, con disminución en la velocidad de reacción de la eliminación de hidrógeno β que conduce a los productos de isomerización y a un aumento en la velocidad de la adición oxidativa de hidrógeno.

Las altas presiones de monóxido de carbono (Tabla 9.1, entrada 7), disminuyen la actividad

del catalizador y favorecen las reacciones de isomerización. Lo anterior es consistente con una especie catalíticamente activa, saturada de moléculas de CO, en donde por falta de moléculas de hidrógeno se favorecen las reacciones de eliminación de hidrógeno β , las cuales conducen a la isomerización del sustrato, y desfavorecen la adición oxidativa de hidrógeno.

9.1.3. Efecto de la temperatura en la hidroformilación de eugenol con el complejo $\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(4\text{-tbpv})$

El efecto de la temperatura en la hidroformilación de eugenol, en donde la actividad aumenta al aumentar la temperatura de 60 a 80°C, pero es la misma en 80 y 100°C. Los cambios importantes se ven en la selectividad hacia el isoeugenol, en donde a 100 °C, es de 19%, mientras que a 80°C, es de cero. Indicando que a 80°C catalizador se hace muy selectivo hacia las reacciones de hidroformilación, en especial hacia la formación del aldehído lineal (**33**) y el aldehído ramificado (**32**). Al aumentar la temperatura a 100°C, el catalizador es muy activo pero la selectividad disminuye, formando productos de hidrogenación, isomerización e hidroformilación.

9.1.4. Efecto de la adición de 4-tbpv en la hidroformilación de eugenol con el complejo $\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(4\text{-tbpv})$

La entrada 13, de la tabla 9.1, muestra que al adicionar 4-tbpv libre a la mezcla reaccionante, el catalizador pierde actividad (TOF 83.1, 100 °C), y la selectividad hacia los productos oxo aumenta, en especial hacia el aldehído lineal, (**33**) (66.7 %), además la selectividad hacia la isomerización es del 2.8 % y no se produce el aldehído α (**31**), esto indica que la especie catalíticamente activa, se hace quimioselectiva hacia las reacciones de hidroformilación, y aumenta la regioselectividad hacia el aldehído (**33**).

Lo anterioremente observado es consistente, con la adición de más moléculas de 4-tbpv a la especie catalíticamente activa, favoreciendo las reacciones de adición oxidativa de hidrógeno. Ahora, que no se presente la formación del aldehído (**31**), indica que la adición de 4-tbpv en exceso, no favorecen las reacciones de eliminación de hidrógeno β , por

consiguiente la selectividad hacia el aldehído lineal aumenta. Esto, está en concordancia con el mecanismo esperado para la hidroformilación y la isomerización de eugenol [2], la coordinación del hidruro de rodio(I), al eugenol, genera un intermediario alquilo lineal y uno ramificado (por el ataque del átomo de rodio a los carbonos γ y β , respectivamente), el primero da origen a un aldehído lineal, mientras que el segundo a un aldehído ramificado, vía carbonilación, o generar el isómero (isoeugenol), a través de la eliminación de hidrógeno β .

La quimioselectividad, es determinada por la reactividad del intermediario Rh-alquilo ramificado, a través de la carbonilación versus la eliminación reductiva. Esto es afectado por la basicidad del ligando. La presencia de 4-*tbpy*, el cual es un ligando más básico que CO, puede desfavorecer la transferencia de hidruro del átomo de carbono al átomo de rodio, que posee ahora una menor carga parcial positiva.

Crabtree, [3] encontró que al ser más nucleofílico el ligando entrante en la migración del grupo alquilo a un *cis*-CO, más rápido se da el paso de la carbonilación. Así, en la presencia de 4-*tbpy*, la carbonilación del intermediario alquilo es fuertemente favorecida.

9.1.5. Hidroformilación de isoeugenol con $\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(4\text{-tbpy})$.

En la entrada 14 de la tabla 3, se presenta los resultados de la hidroformilación de isoeugenol, en donde se observa que la conversión es del 58%, además no hay presencia de eugenol, pero si del aldehído lineal (**33**), 7.5 %, lo cual indica que se presenta la isomerización de isoeugenol a eugenol, que rápidamente sufre una reacción de hidroformilación. La selectividad hacia el aldehído α (**31**), es del 51% y del aldehído β (**32**) del 41%.

9.1.6. Reciclaje del catalizador en la hidroformilación de eugenol con $\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(4\text{-tbpy})$.

En la entrada 3, de la tabla 3, se deja el catalizador por otras 24 horas, observándose que la, selectividad hacia el aldehído lineal se mantiene, a pesar que eugenol se ha consumido y solo hay isoeugenol, por lo tanto, se presentan reacciones de isomerización del isoeugenol a

eugenol. Éste hecho también fue observado por Claver, en la hidroformilación de propenilbencenos (*trans*-anetol), utilizando catalizadores de rodio conteniendo ligantes difosfita, [4], en donde, se presenta la isomerización del *trans*-anetol a estragol, el cual rápidamente sufre una reacción de hidroformilación, obteniendo el aldehído lineal.

En la segunda adición entrada 5, a pesar que sigue siendo muy selectivo hacia las reacciones de hidroformilación, el catalizador aumenta su selectividad hacia las reacciones de hidrogenación. Mostrando un aumento hacia la formación del areno y de los alcoholes. Baricelli, realizó el reciclaje de la fase catalítica, por cuatro veces, al realizar la hidroformilación de eugenol en una reacción bifásica, encontrando que la actividad disminuye, pero la selectividad se mantiene [1]

Finalmente se observa que, los cambios en la presión total, parcial de los gases y la temperatura, afectan tanto a la actividad como a la selectividad del catalizador. En la entrada 1 y 2 de la tabla 9.1, se observa que el complejo presenta una alta actividad catalítica, con una conversión del 100% (TOF 125 h⁻¹, 100°C). Se presentan reacciones competitivas entre la hidroformilación y la isomerización, generando un 19 % de isoeugenol, (**16**). Además se presenta un 1% de producto hidrogenado, (**30**). Debido a que se presentan los tres aldehídos (dos ramificados y uno lineal) se tiene que el catalizador no es regioselectivo y ataca tanto a carbonos primarios como secundarios, generando una selectividad del 14.3 % hacia el aldehído α , (**31**). Nicolau, al realizar la hidroformilación de eugenol con el complejo [Rh(η^4 -1,5-COD)(OAc)]₂, encontró que el complejo presenta una alta selectividad hacia las reacciones de isomerización, pero no se genera el aldehído α , debido a la baja reactividad de las olefinas internas en la hidroformilación [5].

A pesar que no se identifico, ningún intermediario de la reacción, los estudios del efecto del solvente, el estudio del efecto de las presiones parciales y totales, el efecto de la temperatura de reacción, adición del ligando, permiten sugerir un mecanismo de reacción, para la hidroformilación de eugenol, utilizando el complejo, RhCl(η^4 -1,5-COD)(4-*tbpy*).

En primera instancia el complejo se activa a través de la hidrogenación del ligante COD, y la activación que puede darse a través de una activación heterolítica de hidrógeno catalizada

por una base [6], que en este caso es la 4-*tbpy* que está coordinada al metal, generando la especie catalíticamente activa de 18 electrones, $\text{RhH}(\text{CO})_3(4\text{-}tbpy)$, **2'**, el cual disocia un ligante CO y se coordina al eugenol, a través de un enlace π , formando la especie intermedia de Rodio(I) de 18 electrones, $\text{RhH}(\text{CO})_2(4\text{-}tbpy)(\text{eugenol})$, **3'**, como se observa en el paso (b), esto se da gracias a que la 4-*tpy*, se comporta como un buen donador σ , y un buen aceptor π , lo que fortalece el enlace Rh-4-*tbpy* y debilita el enlace Rh-CO, lo que facilita la disociación de CO y fortalece la asociación del alqueno, en nuestro caso del eugenol. Van Leeuwen y otros [7], indica que las fosfitas son mejores ligantes que las fosfinas, debido a que las fosfitas, al ser buenos aceptores π , de densidad electrónica, debilitan el enlace con el carbonilo y fortalecen el enlace Rh-alqueno, esto también fue comprobado por Bajaj, al realizar la hidroformilación de acetato de vinil con complejos de rodio utilizando como ligandos fosfitas voluminosas modificadas, en donde encontró que ligantes buenos donores σ , disminuyen la velocidad de reacción, mientras que los ligantes buenos aceptores π , aumentan la velocidad de reacción [8].

El intermediario **3'**, puede dar origen a dos intermediarios Rh-alquilo, si el ataque del rodio es al carbono β , se forma un intermediario Rh-alquilo ramificado y si el ataque del rodio, al doble enlace del eugenol es al carbono γ , se genera un intermediario Rh-alquilo lineal, el cual se ve favorecido por las altas presiones del gas de síntesis, bajas temperaturas de reacción y la adición de un exceso de 4-*tbpy* libre, mientras que el intermediario Rh-alquilo, se ve favorecido por presiones bajas, las altas presiones parciales de CO y por las altas temperaturas.

En el paso (c), da lugar a la formación del compuesto intermediario **4'**, $\text{Rh}(\text{CO})_2(4\text{-}tbpy)(\text{eugenil})$, en donde el intermediario de rodio(I), de 16 electrones, posee una geometría cuadrado planar, rápidamente sufre una migración del carbonilo, paso (d), generando el compuesto intermediario **5'**, de rodio(I), $\text{Rh}(\text{CO})_2(4\text{-}tbpy)(n\text{-CO-eugenil})$, que posteriormente sufre una adición oxidativa de hidrógeno, pasando a una geometría pentagonal, en un estado de oxidación de +3, compuesto **6'**, $\text{Rh}(\text{CO})(\text{H})_2(4\text{-}tbpy)(\text{CO-eugenil})$. Finalmente en el paso (f), sufre una eliminación reductiva y una adición de carbonilo, generando la formación del aldehído lineal (**33**), aldehído γ , y regenerando la especie catalíticamente activa **2'**.

Si en el intermediario **3'**, el metal se coordina al carbono β , se genera, el intermediario rodio-alquilo, ramificado, **7'**, $\text{Rh}(\text{CO})_2(4\text{-tbpy})(\text{iso-eugenil})$, que puede sufrir dos reacciones, una es la de realizar la migración del carbonilo, paso (h), generando el intermediario Rh-acilo, que posteriormente sufrirá una adición oxidativa de hidrógeno, seguida de una eliminación reductiva, generando el aldehído β , (**32**), y regenerando la especie catalíticamente activa.

Si el intermediario **7'**, $\text{Rh}(\text{CO})_2(4\text{-tbpy})(\text{iso-eugenil})$, sufre una eliminación de hidrógeno β , paso (i), se generará el compuesto $\text{RhH}(\text{CO})_2(4\text{-tbpy})(\text{isoeugenol})$, **8'**, que al disociar el isoeugenol, (**16**), regenerara la especie catalíticamente activa.

En el paso (k), muestra, que el isoeugenol, da origen a los aldehídos internos (**31**) y (**32**), coordinándose a través de un enlace π , con el metal, para luego sufrir la inserción del isoeugenol en el enlace Rh-H, generando los intermediarios Rh-alquilo $\text{Rh}(\text{CO})_2(4\text{-tbpy})(\beta\text{-isoeugenil})$, $\text{Rh}(\text{CO})_2(4\text{-tbpy})(\alpha\text{-isoeugenil})$, que posteriormente darán origen a los aldehídos β y α , ((**31**) y (**32**)) respectivamente.

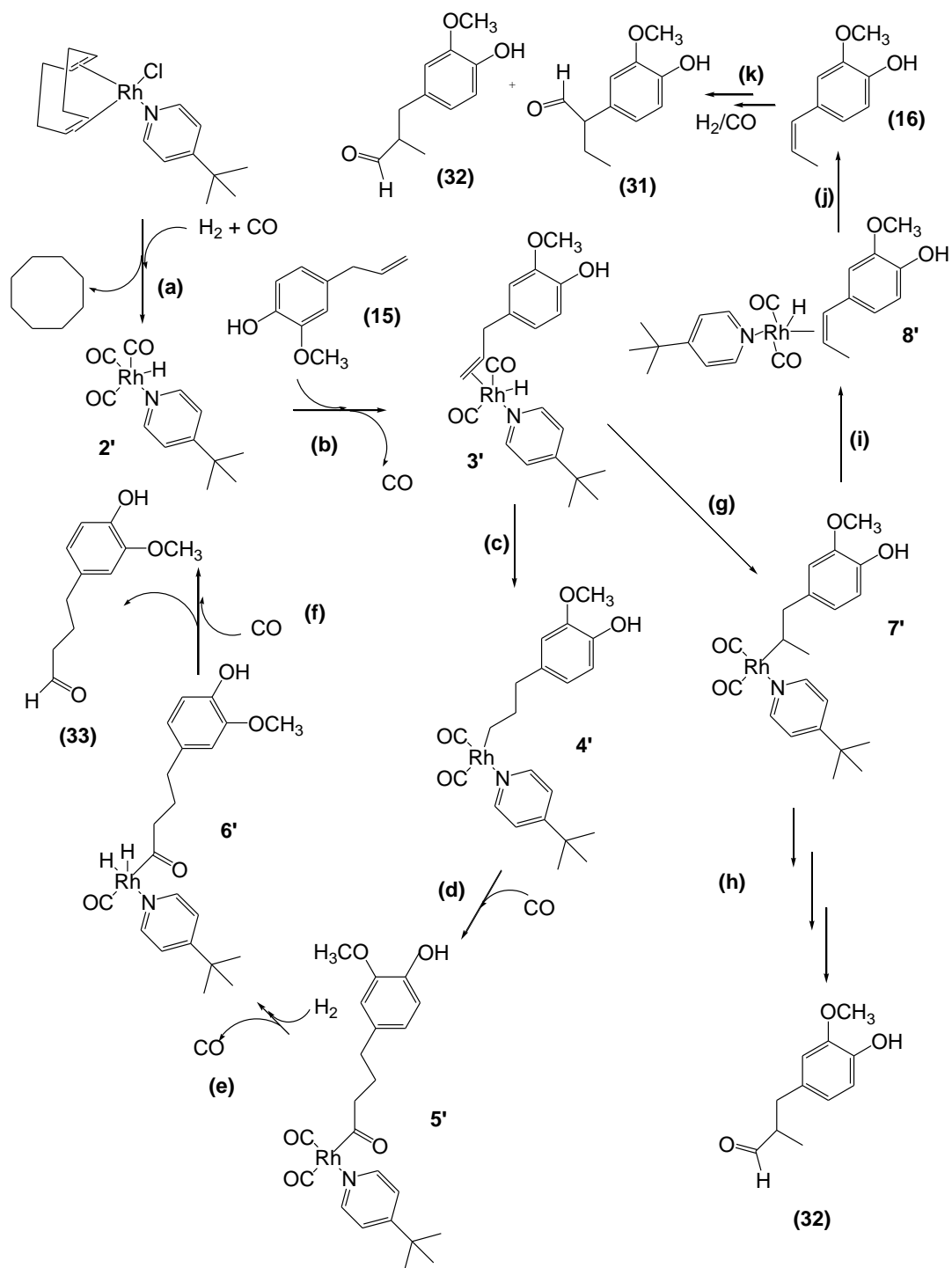


Figura 9.2. Mecanismo de reacción propuesto para la hidroformilación de eugenol

9.2. Hidroformilación de alil y propenilbenceno utilizando los complejos del tipo [RhCl(η^4 -1,5-COD)(n-ampy)]

La tabla 9.2, muestra que los complejos del tipo [RhCl(η^4 -1,5-COD)(n-ampy)], donde lo n-ampy, son la 2-ampy, 3-ampy y 4-ampy, son activos hacia la hidroformilación de eugenol e isoeugenol.

En la hidroformilación de eugenol, no se presentan reacciones de hidrogenación y los compuestos en donde el *N*-heterociclo es la 4- y 2-ampy, son los más activos, presentando actividades similares, pero el compuesto con la 4-ampy, es quimioselectivo hacia las reacciones de hidroformilación, mientras que el complejo con la 2-ampy, presenta reacciones competitivas entre la hidroformilación y la isomerización. Mostrando que el ligante 2-ampy, por ser más básico, se comportará como un fuerte donador σ , impartiendo una alta densidad electrónica en el átomo metálico, esto genera que el metal realice una transferencia de carga, desde los orbitales $d\pi$ llenos del metal a los orbitales $p\pi^*$, vacíos del CO, fortaleciendo los enlaces Rh-CO, dificultando de este modo, la disociación del CO y por consiguiente, la migración del CO al enlace Rh-alquilo, lo que favorece la reacción de eliminación de hidrógeno β , desde el alquilo al metal, generando la especie H-Rh-(isoeugenol), aumentando la velocidad de las reacciones de isomerización.

El compuesto de rodio, con el ligante 4-ampy, al poseer una alta quimioselectividad hacia los productos oxo, indica que, al ser un buen donador σ , y un buen aceptor π , compite con el CO, por la densidad electrónica del metal, así, al retrodonar el metal densidad de carga a los orbitales de la 4-ampy, debilitará los enlaces Rh-CO, facilitando la disociación del CO y favoreciendo, la interacción del metal con el alqueno, lo que favorece la inserción del hidruro y la posterior migración del CO, generando así la especie intermedia Rh-acilo. Siendo esto consistente por lo encontrado por otros investigadores en reacciones de hidroformilación de diferentes sustratos [9]

El complejo en donde el *N*-heterocíclico es la 3-ampy, presenta la menor actividad, la mayor selectividad hacia la isomerización, pero posee la mayor regioselectividad hacia el aldehído lineal.

En la hidroformilación de isoeugenol, se observa que los complejos presentan dificultades para generar los aldehídos, por ejemplo el complejo con la 2-ampy, presenta la mayor actividad en la hidroformilación de isoeugenol, además es muy selectivo hacia el aldehído α . A pesar que no se observa conversión de eugenol, se produce el aldehído lineal, indicando, que se presentan reacciones de isomerización y una rápida reacción de hidroformilación. Que la selectividad hacia el aldehído α , sea tan alta y se produzcan reacciones de isomerización, indica que el metal se coordina preferentemente al carbono β , que al carbono α , en el isoeugenol. En cambio, cuando se tiene los ligantes 3-ampy y 4-ampy, la selectividad hacia el aldehído β , es mayor (46 y 40 %, respectivamente), y la selectividad hacia el aldehído lineal es muy similar. Lo anteriormente observado, indica que la selectividad y la actividad de los complejos está altamente influenciada tanto, por los factores estéricos y electrónicos de los ligantes n-aminopiridinas. Así, los altos impedimentos estéricos en el ligante 2-ampy y su alto carácter donador σ , generan que sea muy selectivo hacia el aldehído α , mientras que el complejo con la 4-ampy, que es un buen aceptor π , y posee menor impedimento estérico genera que la especie catalíticamente activa, pierda regioselectividad y actividad catalítica.

9.2.1. Efecto de la presión parcial en la hidroformilación de eugenol utilizando el complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(4\text{-ampy})]$

La tabla 9.3, muestra que las presiones parciales del sistema afectan la selectividad, como a la actividad del sistema catalítico, Por ejemplo, cuando se trabaja a una presión total de 40 bar, y la presión de hidrógeno es mayor a la de monóxido de carbono, la actividad del catalizador aumenta, pero se aumenta la selectividad hacia las reacciones de isomerización y la selectividad hacia los productos oxo no se mantiene. Además se presenta la hidrogenación del eugenol en un 5%. Cuando la presión de monóxido de carbono es mayor a la de hidrógeno, aumenta la selectividad hacia la isomerización, y la selectividad hacia los productos oxo se mantiene.

Tabla 9.2. Selectividad en la hidroformilación de isoeugenol con los complejos del tipo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(\text{n-ampy})]$

sustrato		Eugenol			Isoeugenol		
entrada	n-ampy	4-ampy	3-ampy	2-ampy	4-ampy	3-ampy	2-ampy
1	Conv. Eugenol	100	97.5	100	0.00	0.00	0.00
2	Conv. Isoeugenol	8.7	45.6	42.1	26.0	20.2	46.4
3	(31), Aldehído α	4.3	1.8	0.00	35.2	27.2	49.6
4	(32), Aldehído β	36.3	31.4	35.5	40.0	46.0	41.1
5	(33), Aldehído γ	59.4	66.7	64.4	24.8	26.8	9.3
6	Conv. areno	0.00	0.00	0.00	5.3	0.0	0.0
6	TOF (h^{-1})	600	585	600	156	121	278

Condiciones: relación catalizador sustrato 1:3000, eugenol 0.5 mL, solvente benceno 30 mL., 5 horas de reacción presión 40 bar (H_2/CO , 1:1), 80 °C. Conv. = Conversión.

Tabla 9.3. Efecto de la presión parcial en la selectividad y actividad del [RhCl(COD)(4-ampy)], en la hidroformilación de eugenol

	Presiones parciales (H ₂ /CO)				
	(20/20)	(30/10)*	(10/30)	(40/20)	(20/40)
Conv. Eugenol	100	100	97	65.5	100
Conv. Isoeugenol	8.7	39.3	44.0	20.1	28.0
(31), Aldehído α	4.3	6.2	5.7	0.0	13.2
(32), Aldehído β	36.3	33.8	35.9	34.8	43.3
(33), Aldehído γ	59.4	60.0	58.4	65.2	43.5
Conv. Areno	0.00	4.5	0.00	0.00	0.00
TOF (h ⁻¹)	600	750	582	393	600

Condiciones: relación catalizador sustrato 1:3000, solvente benceno 30 mL, 5 h, temperatura 80 °C, presión en bar. * 4 horas de reacción.

Al aumentar la presión total del sistema (60 bar), y la presión de hidrógeno es mayor a la de CO, el catalizador aumenta la regioselectividad hacia el aldehído lineal, mientras que si la presión de CO, es mucho mayor a la de Hidrógeno, el catalizador pierde regioselectividad y quimioselectividad.

9.2.2. Efecto de la presión total en la hidroformilación de eugenol utilizando el complejo [RhCl(η^4 -1,5-COD)(4-ampy)]

La tabla 9.4, muestra que al aumentar la presión total del sistema, aumenta la actividad del catalizador, aumenta la selectividad hacia las reacciones de isomerización y disminuye la selectividad hacia el aldehído lineal (33). Lo anterior, indica que al aumentar las presiones de CO, aumenta la isomerización, y aumenta la selectividad hacia los aldehídos internos.

Tabla 9.4. Efecto de la presión total, en la hidroformilación de eugenol con el complejo $[\text{RhCl}(\text{COD})(4\text{-ampy})]$,

Presión	20 bar	40 bar	60 bar
Conv. Eugenol	43.4	100	100
Conv. Isoeugenol	1.4	8.7	14.5
(31), Aldehído α	0.00	4.3	7.1
(32), Aldehído β	37.6	36.3	37.1
(33), Aldehído γ	62.4	59.4	55.8
TOF (h^{-1})	259	600	600

Condiciones: relación catalizador sustrato 1:3000, solvente benceno 30 mL., 5 horas de reacción, Temperatura 80 °C, H_2/CO , 1:1.

9.2.3. Efecto de la temperatura en la hidroformilación de eugenol utilizando el complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(4\text{-ampy})]$

La tabla 9.5, muestra que al aumentar la temperatura aumenta la actividad del catalizador, aumentando las reacciones de isomerización, por ejemplo a 100 °C, el catalizador pierde regio y quimioselectividad, debido a que produce productos de isomerización, hidroformilación y de hidrogenación.

A 80 °C, el catalizador, es quimioselectivo y aumenta la regioselectividad hacia el aldehído lineal, mientras que a 60 °C, el catalizador tiene poca actividad y poca regioselectividad, generando selectividades similares para el aldehído lineal (**30**) y el aldehído β (**29**).

Tabla 9.5. Efecto de la temperatura en la hidroformilación de eugenol con el complejo $[\text{RhCl}(\text{COD})(4\text{-ampy})]$.

°T	60 °C	80 °C	100 °C*
Conv. Eugenol	35.5	100	100
Conv. Ioeugenol	0.00	8.7	32.07
(31), Aldehído α	0.00	4.3	18.5
(32), Aldehído β	48.2	36.3	40.4
(33), Aldehído γ	51.7	59.4	41.1
Conv. areno	0.00	0.00	6.28
TOF (h^{-1})	213	600	789

Condiciones: relación catalizador sustrato 1:3000, solvente benceno 20 mL., 5 horas de reacción presión 40 bar (H_2/CO , 1:1). * = 3.8 h.

9.3. Hidroformilación con complejos del tipo $\text{RhCl}(\text{COD})(\text{N-het})$

9.3.1 Hidroformilación alil y propenilbencenos con el complejo $\text{RhCl}(\text{COD})(10)$

La tabla 9.6, muestra que el complejo $[\text{RhCl}(\text{COD})(10)]$, se observa que el catalizador es muy activo, en la hidroformilación de alilbencenos, la especie catalíticamente activa, es influenciada por los sustituyentes en el anillo aromático, así, al hidroformilar 4-alil-anisol, es catalizador es muy activo, pero poco, selectivo, debido a que se obtienen productos de la hidrogenación, isomerización y hidroformilación. Esto además es observado con el *trans*-anisol

9.3.2 Hidroformilación alil y propenilbencenos con el complejo $\text{RhCl}(\text{COD})(14)$

La tabla 9.7, se observa que el complejo es activo hacia la hidroformilación de alil y propenilbencenos. En la hidroformilación de eugenol y 4-alilanol, al aumentar la actividad del catalizador, disminuye la selectividad hacia el aldehído lineal. Se presentan reacciones competitivas entre la hidroformilación y la isomerización.

Tabla 9.6. Hidroformilación de alil y propenilbencenos con el complejo [RhCl(COD)(10)]

sustrato	TOF (h ⁻¹)	areno	% conv.	% conv.	% Selectividad hacia aldehídos		
			eugenol	<i>isoeugenol</i>	(31)	(32)	(33)
<i>Eugenol</i>	600	0.0	100	51.6	7.4	34.1	58.5
isoeugenol	336	0.0	0.0	56.0	34.4	42.8	22.8
			4-alilanol	<i>trans</i> -anetol	(34)	(35)	(36)
4-alil-anisol*	750	6.5	100.0	39.18	7.0	42.3	50.7
<i>trans</i> -anetol	390	5.29	0.0	65.0	39.1	40.8	20.1

 Tabla 9.7. Hidroformilación de 4-alilanol y *trans*-anetol con el complejo [RhCl(COD)(14)]

Sustrato	TOF (h ⁻¹)	areno	% conv.	% conv.	% Selectividad hacia aldehídos		
			eugenol	<i>isoeugenol</i>	(31)	(32)	(33)
<i>Eugenol</i>	445	0.0	74.3	51.6	1.3	33.7	65.0
isoeugenol	380	0.0	0.0	63.4	17.4	61.8	10.8
			4-alilanol	<i>trans</i> -anetol	(34)	(35)	(36)
4-alil-anisol	525	0.0	87.5	19.1	12.8	28.9	58.3
<i>trans</i> -anetol	273	9.6	0.0	39.6	41.9	43.6	14.5

Condiciones: °T 80 °C, relación catalizador sustrato 1:3000, solvente benceno 30 mL., tiempo de reacción 5 horas, presión 40 bar (H₂/CO, 1:1).

9.4. HIDROFORMILACIÓN DE ALIL Y PROPENILBENCENOS UTILIZANDO COMPLEJOS DEL TIPO $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{N-het})]$

La tabla 9.8 muestra, los resultados de la hidroformilación de eugenol con los complejos del tipo $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{N-het})$, donde los *N-het* son 4-mpy, 4-*tbpy* y 2,6-dmpz, en donde se observa que los complejos piridinícos, presentan la mayor actividad catalítica, pero el complejo con la 2,6-dmpz, presenta la mayor selectividad hacia aldehídos lineales.

Tabla 9.8. Hidroformilación de eugenol catalizada por los complejos del tipo $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{N-het})$

<i>N-Het</i>	TOF (H^{-1})	Selectividad hacia aldehídos				
		Eugenol	isoeugenol	(31)	(32)	(33)
4-mpy	500	100	17.1	4.0	35.7	60.3.
4- <i>tbpy</i>	500	100.	12.0	13.3	38.3	48.4
2,6-dmpz	350	70.8	41.1	0.0	29.9	70.1

Condiciones de reacción: presión 40 bares (H_2/CO 1:1), eugenol 0,5 mL, relación catalizador sustrato 1:3000, solvente benceno (30 mL), Temperatura 80°C, 6 horas de reacción.

9.4.1. Hidroformilación de alil y propenilbencenos, utilizando el complejo $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(4\text{-mpy})$

Los resultados de la hidroformilación de eugenol se presentan en la tabla 9.9, en donde se observa que el complejo presenta una alta actividad y una regioselectividad del hacia los productos oxo. Bajo estas condiciones de reacción no se observaron productos de la hidrogenación del eugenol, ni productos de la hidrogenación de algunos de los aldehídos formados.

En las primeras horas de reacción se presentan reacciones competitivas de isomerización y de hidroformilación. Se observa además que el catalizador es selectivo a los aldehídos **(33)** (aldehído lineal, γ) y **(32)** (aldehído β).

Tabla 9.9. hidroformilación de eugenol con el complejo $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(4\text{-mpy})$

tiempo horas	TOF (h^{-1})	% conv.	% conv.	% Selectividad hacia aldehídos		
				(31)	(32)	(33)
		eugenol	isoeugenol			
3	795	79.4	19.2	0.0	34.6	65.4
6	500	100	17.1	4.0	35.7	60.3
24		100	0.0	10.3	37.5	52.2
6*	500	100	10.0	13.7	37.3	49.0
6**	500	100	12.2	20.5	39.8	39.7

24* una segunda adición de eugenol, 24** una tercera adición de eugenol, Temperatura 80°C, presión 40 bares (H_2/CO 1:1), relación catalizador: sustrato 1:3000, solvente benceno (30 mL), catalizador 0,82 mg, eugenol 0,5 mL.

9.4.1.1. Efecto de la temperatura de reacción

La tabla 9.10, muestra que temperatura tiene una fuerte influencia en la regioselectividad. A 100°C y tres horas de reacción, hay un 100% de conversión del eugenol, mientras que a 60 °C y tres horas de reacción la conversión es del 5%. Al aumentar la temperatura se pierde regioselectividad, generándose los tres aldehídos. Además, aumenta la selectividad hacia las reacciones de isomerización. Mostrando que al aumentar la temperatura, se favorecen las reacciones de eliminación de hidrógeno β . Similar comportamiento fue observado por Claver [10], en la hidroformilación de propenilbencenos con catalizadores de rodio, con ligante difosfitas. Lo anteriormente observado es consecuencia, de el incremento en la velocidad de la eliminación de hidrógeno β , cuando la temperatura se incrementa [7(a)].

9.4.1.2. Efecto de la presión

La tabla 9.11, muestra que a bajas presiones de hidrógeno el catalizador pierde actividad catalítica, debido a la dificultad de formar la especie catalíticamente activa, la cual debe poseer un hidruro en su esfera de coordinación, y puesto que no se presentan reacciones de isomerización de tipo alílico, y al no tener hidruros en su esfera de coordinación, el catalizador presenta dificultades en realizar la isomerización del eugenol, lo cual genera que el aldehído 6, no se presente en las primeras horas de reacción. Además, a bajas presiones la velocidad de la inserción de CO disminuye, y la velocidad de eliminación de hidrógeno β es favorecida, lo cual conduce a una alta isomerización [7(a)].

9.4.1.3. Efecto de la concentración del catalizador

La tabla 9.12, muestra que al aumentar la relación catalizador sustrato, la actividad del catalizador disminuye y la selectividad hacia la isomerización aumenta. Pero a pesar que la isomerización aumenta no se presenta el aldehído α , (**31**), el cual es generado a partir del isoeugenol. Por lo tanto, a bajas concentraciones del catalizador, las reacciones de eliminación de hidrógeno β , las cuales conducen a la isomerización, son más rápidas que las reacciones de inserción del grupo carbonilo, las cuales conducen a la hidroformilación del eugenol.

9.4.1.4. Efecto del solvente

La tabla 9.13, muestra los resultados del efecto del solvente en la hidroformilación de eugenol con el catalizador $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(4\text{-mpy})$, en donde al aumentar la polaridad del solvente disminuye la actividad del catalizador y aumenta la selectividad hacia las reacciones de isomerización. Lo anterior es consistente con solventes coordinantes, que bloquean los sitios de coordinación, impidiendo a los sustratos coordinarse al metal, y poder interaccionar entre ellos.

Tabla 9.10. Efecto de la temperatura en la hidroformilación de eugenol con el complejo $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(4\text{-mpy})$

°T	TOF (h^{-1})	Tiempo (h)	% conv.		% Selectividad hacia aldehídos		
			eugenol	isoeugenol	(31)	(32)	(33)
100°C	1000	3	100	28.7	8.1	33.4	58.5
		24	100	0.0	16.0	37.3	46.7
80°C	794	3	79.4	19.2	0.0	34.6	65.4
	125	24	100	0.0	10.3	37.5	52.2
60°C	52.5	3	5.25	1.5	0.00	45.3	54.7
	125	24	100	12.3	0.00	44.8	55.2

Las condiciones son: Presión 40 bares (H_2/CO 1:1), relación catalizador sustrato 1:3000, solvente benceno (30 mL), catalizador 0,82 mg, eugenol 0,5 mL

Tabla 9.11. Efecto de la presión parcial en la hidroformilación de eugenol con el complejo $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(4\text{-mpy})$

presión	TOF (h^{-1})	Tiempo (h)	% conv.		% Selectividad hacia aldehídos		
			eugenol	isoeugenol	(31)	(32)	(33)
H_2/CO							
10/30	144	3	14.4	36.0	0.00	36.8	63.2
	125	24	100	12.9	11.5	38.9	49.6
20/20	794	3	79.4	19.2	0.0	34.6	65.4
	125	24	100	0.0	10.3	37.5	52.2
30/10	818	3	81.8	21.4	0.00	40.8	59.2
	125	24	100	3.4	11.4	39.7	48.9

Las condiciones de reacción: Temperatura 80°C, relación catalizador sustrato 1:3000, solvente benceno (20 mL), catalizador 0,82 mg, eugenol 0,5 mL.

Tabla 9.12. Efecto de la concentración del catalizador en la hidroformilación de eugenol

cat:sust	TOF (h^{-1})	Tiempo (horas)	% conv.	% conv.	% Selectividad hacia aldehídos		
			eugenol	isoeugenol	(31)	(32)	(33)
1:3000	794	3	79.4	19.2	0.0	34.6	65.4
	125	24	100	0.0	10.3	37.5	52.2
1:5000	51.1	3	5.11	1.69	0.00	29.8	70.2
	125	24	100	41.02	0.00	36.7	63.3
1:10000	62.5	3	6.22	1.44	0.00	21.6	78.4
	125	24	100	73.52	0.00	30	70

Las condiciones de reacción son, Temperatura 80°C, presión 40 bar (H_2/CO , 1:1), solvente benceno (20 mL), eugenol 0,5 mL

Tabla 9.13. Efecto del solvente en la hidroformilación de eugenol con el complejo $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(4\text{-mpy})$

solvente	TOF (h^{-1})	Tiempo (h)	% conv.	% conv.	% Selectividad hacia aldehídos		
			eugenol	isoeugenol	(31)	(32)	(33)
Benceno	794	3	79.4	19.2	0.0	34.6	65.4
	125	24	100	0.0	10.3	37.5	52.2
THF	943	3	94.3	42.0	0.00	32.6	67.4
	125	24	100	31.4	12.1	36.8	51.1
CH_2Cl_2	62	3	6.2	1.4	0.0	21.6	78.4
	125	24	100	73.5	0.0	29.8	70.2

Temperatura 80°C, relación catalizador sustrato 1:3000, solvente (20 mL), catalizador 0,82 mg, eugenol 0,5 mL, Presión 40 bares (H_2/CO 1:1).

9.4.1.5. Efecto de la adición de ligantes

Al adicionar PPh_3 libre a la reacción, el catalizador se hace más activo, y selectivo hacia las reacciones de isomerización, por lo tanto después de 24 horas de reacción la selectividad hacia el aldehído lineal (**33**), ha disminuido de 52% (sin aditivos) a 27%. Además se ha generado un 12% de areno, (ver tabla 9.14).

Al adicionar 4-mpy libre, el catalizador pierde actividad catalítica, presentando aproximadamente un 93% de eugenol, es decir que después de 24 horas de reacción la conversión es del alrededor del 7%. Esto es consistente con el bloqueo de los sitios de coordinación del metal central, por parte de los ligantes piridina, que se coordinan fuertemente bloqueando los sitios para posibles interacciones con los sustratos.

La adición de PPh_3 libre y 4-mpy libre a la reacción, permite indicar que el enlace entre la 4-mpy y el metal es más fuerte que el enlace entre la PPh_3 y el metal, esto puede ser favorecido tanto por los factores estéricos como electrónicos. Puesto que la 4-mpy presenta un mayor carácter básico y un menor impedimento estérico, además la 4-mpy, presenta orbitales π^* vacíos, haciéndolo un excelente aceptor π , aliviando la alta densidad electrónica existente en el metal, así este enlace sinérgico de donación del ligante y retrodonación del metal fortalece aun más el enlace entre el rodio y la 4-mpy. Además, que el ligante sea un buen aceptor π , genera que el enlace Rh-CO, sea más débil y susceptible a realizar la

9.4.1.6. Hidroformilación de isoeugenol

La tabla 9.14, muestra los resultados en la hidroformilación de isoeugenol, en donde se observa que el catalizador presenta dificultades para hidroformilar alquenos internos.

Tabla 9.14. Efecto de la adición de PPh₃ y 4-mpy libre en la hidroformilación de eugenol

Reactivo	TOF (h ⁻¹)	Tiempo (h)	% conv.	% conv.	% Selectividad hacia aldehídos			% conv
			eugenol	isoeugenol	(32)	(32)	(33)	Areno
		3	79.4	19.2	0.0	34.6	65.4	0.0
		24	100	0.0	10.3	37.5	52.2	0.0
PPh ₃		3	8.7	61.2	0.0	10.3	19.6	0.0
		24	100	0.0	19.2	50.0	30.8	12.3
4-mpy		3	1.6	0.0	0.0	20.3	79.7	0.0
		24	6.7	0.0	0.0	42.4	57.6	0.0

Las condiciones de reacción son las siguientes: Presión 40 bares (H₂/CO 1:1), relación catalizador sustrato 1:3000, solvente benceno (30 mL), catalizador 0,82 mg, eugenol 0,5 mL, se adiciona 10 moles más de PPh₃ o 4-metilpiridina por mol de catalizador.

Tabla 9.15. Hidroformilación de isoeugenol con el complejo [RhCl(PPh₃)₂(4-mpy)]

Tiempo (h)	TOF (h ⁻¹)	% conv.	% conv.	% Selectividad hacia aldehídos		
		eugenol	isoeugenol	(32)	(32)	(33)
3	229	0.0	22.9	33.3	53.7	13.0
6	195	0.0	39.0	27.6	53.0	19.4
24	98.6	0.0	78.9	20.0	54.6	25.4

Las condiciones de reacción son: Temperatura 80°C, presión 40 bares (H₂/CO 1:1), relación catalizador sustrato 1:3000, solvente benceno (30 mL), catalizador 0,92 mg, isoeugenol 0,5 mL.

A pesar que no se observa la presencia del eugenol, la selectividad hacia el aldehído lineal, (30), es de aproximadamente del 20 %, mostrando, que se realiza la isomerización del isoeugenol al eugenol, y rápidamente el eugenol, es hidroformilado, esto indica que la velocidad de reacción en la hidroformilación de eugenol es mayor a la del isoeugenol.

Además, en la hidroformilación de isoeugenol, se concluye, que si la selectividad hacia el aldehído α , (31), es baja, es porque el metal, prefiere acoplarse al carbono α , que da origen a la formación del acilo β , y posterior formación del aldehído β .

9.4.1.7. Hidroformilación de 4-alilanol y *trans*-anetol

La tabla 9.16, muestra que en la hidroformilación del *trans*-anetol, (18), que el catalizador es muy activo, y la selectividad hacia el aldehído lineal, (36), es del 10 %, mostrando que se presentan reacciones de isomerización y una rápida reacción de hidroformilación.

En la hidroformilación de 4-alilanol, (17), la actividad del catalizador es alta (1000 TOF, 80 °C), y es selectivo hacia el aldehído lineal, (36).

La selectividad hacia los aldehídos (35) (aldehído α) y (34) (aldehído β), son del 46 y 43 %, respectivamente, mostrando que la especie catalíticamente activa, se acopla fácilmente a los carbonos α y β , del *trans*-anetol. Claver et al [2(a)], reportaron la hidroformilación de varios alil y propenilbencenos, utilizando catalizadores de rodio con ligantes difosfita, y encontraron que cuando utilizaron los sistemas de rodio-difosfita y Rh-PPh₃, en la hidroformilación del *trans*-anetol, la baja actividad del ligante fosfina fue atribuida, al hecho que la basicidad de la PPh₃, es mayor, al del ligante difosfita. Así, al poseer mayor basicidad el ligante, se desfavorece la disociación de CO, y genera una menor actividad del catalizador. Además, la regioselectividad fue menor cuando la difosfita fue usada. Ellos lo atribuyeron a la formación de un anillo quelato de siete miembros, cuando la difosfita se coordina al metal.

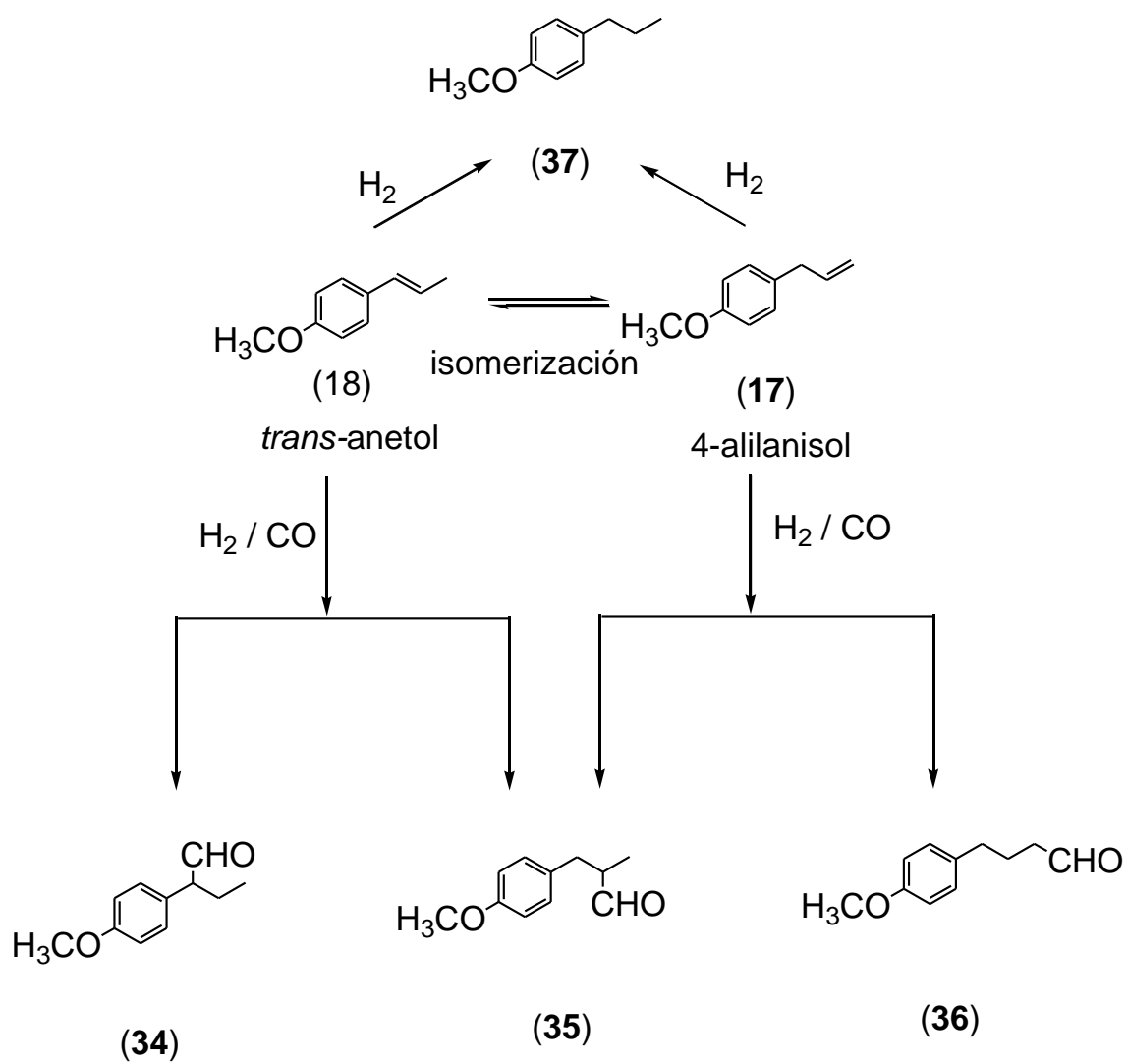


Figura 9.3. Productos de la hidroformilación de *trans*-anetol y 4-alilanol

Tabla 9.16. Hidroformilación de 4-alilanol y *trans*-anetol con el complejo $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(4\text{-mpy})$

Sust.	TOF (h ⁻¹)	Tiempo (h)	% conv. (17)	% conv. (18)	% Selectividad hacia aldehídos		
					(36)	(35)	(34)
(18)	262	3	0.0	26.2	45.6	43.7	10.7
	89	24	0.0	71.2	46.1	43.8	10.1
(17)	1000	3	100	30.1	0.0	40.6	59.4
		24	100	3.0	8.0	36.2	55.8

Las condiciones de reacción son: Temperatura 80°C, presión 40 bares (H_2/CO 1:1), relación catalizador sustrato 1:3000, solvente benceno (30 mL), 4-alilanol 0,5 mL, *trans*-anetol 0,5 mL

9.5 CONCLUSIONES

En la hidroformilación de eugenol, con el complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(4\text{-tbp})]$, al aumentar la presión total del sistema, las reacciones de isomerización disminuyen, disminuyendo la selectividad hacia las reacciones de eliminación de hidrógeno β , que conducen a la reacción de isomerización, siendo esto favorecido por la mayor cantidad de moléculas de hidrógeno presentes, lo que favorece las reacciones de adición oxidativa de hidrógeno, y la posterior eliminación reductiva, que da lugar a la formación del aldehído lineal y la regeneración de la especie catalíticamente activa.

En la hidroformilación de eugenol, con el complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(4\text{-tbp})]$, muestra que al aumentar la presión parcial de hidrógeno, aumenta la conversión de eugenol, disminuye la selectividad hacia isoeugenol y aumenta la selectividad hacia las reacciones de hidrogenación. Por otro lado, al aumentar la presión parcial de monóxido de carbono, disminuye la actividad del catalizador y aumenta la velocidad de las reacciones de isomerización. Lo anterior es consistente con una especie catalíticamente activa, saturada de moléculas de CO, favoreciendo las reacciones de eliminación de hidrógeno β , las cuales

conducen a la isomerización del sustrato, y desfavorecen la adición oxidativa de hidrógeno.

Cuando se adiciona 4-*rbpy* libre a la mezcla reaccionante, el catalizador pierde actividad, pero la selectividad hacia los productos oxo aumenta, en especial hacia el aldehído lineal, disminuyendo la selectividad hacia la isomerización del eugenol.

Esto es consistente, con una especie catalíticamente activa con varias moléculas de 4-*rbpy*, favoreciendo las reacciones de adición oxidativa de hidrógeno.

En la hidroformilación de eugenol, utilizando como precursores catalíticos los complejos del tipo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(N\text{-het})]$, donde los *N*-het = 2-aminopiridina, 3-aminopiridina y 4-aminopiridina, no se presentan reacciones de hidrogenación y los compuestos en donde el *N*-heterociclo es la 4 y 2-*ampy*, son los más activos, presentando actividades similares, pero el compuesto con la 4-*ampy*, es quimioselectivo hacia las reacciones de hidroformilación, mientras que el complejo con la 2-*ampy*, presenta reacciones competitivas entre la hidroformilación y la isomerización. Mostrando que el ligante 2-*ampy*, por ser más básico, se comportará como un fuerte donador σ , impartiendo una alta densidad electrónica en el átomo metálico, esto genera que el metal realice una transferencia de carga, desde los orbitales $d\pi$ llenos del metal a los orbitales $p\pi^*$, vacíos del CO, fortaleciendo los enlaces Rh-CO, dificultando de este modo, la disociación y por consiguiente, la migración del CO al enlace Rh-alquilo, lo que favorece la reacción de eliminación de hidrógeno β , desde el alquilo al metal, generando la especie H-Rh-(isoeugenol), y aumentando la velocidad de las reacciones de isomerización.

En las reacciones de hidroformilación de isoeugenol y *trans*-anetol, se presentan reacciones de isomerización y una rápida hidroformilación del eugenol o el 4-alilanisol formado, generando el respectivo aldehído lineal.

Al realizar la reacción de hidroformilación de eugenol con los complejos del tipo $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(n\text{-ampy})]$, en donde $n = 2, 3$, y 4 , se observó que la selectividad y la actividad del catalizador esta determinada por los factores estéricos como los electrónicos, además, se presentan reacciones competitivas entre la hidroformilación y la isomerización, en especial

cuando, el ligante es 2-aminopiridina, la 2-ampy, al poseer un alto carácter básico, se comporta como un fuerte donador σ , impartiendo una alta densidad electrónica en el átomo metálico, esto genera que el metal realice una transferencia de carga, desde los orbitales $d\pi$ llenos del metal a los orbitales $p\pi^*$ del CO, fortaleciendo los enlaces Rh-CO, dificultando de este modo, la disociación y por consiguiente, la migración del CO al enlace Rh-alquilo, lo que favorece la reacción de eliminación de hidrógeno β , desde el alquilo al metal, generando la especie H-Rh-(isoeugenol), aumentando la velocidad de las reacciones de isomerización.

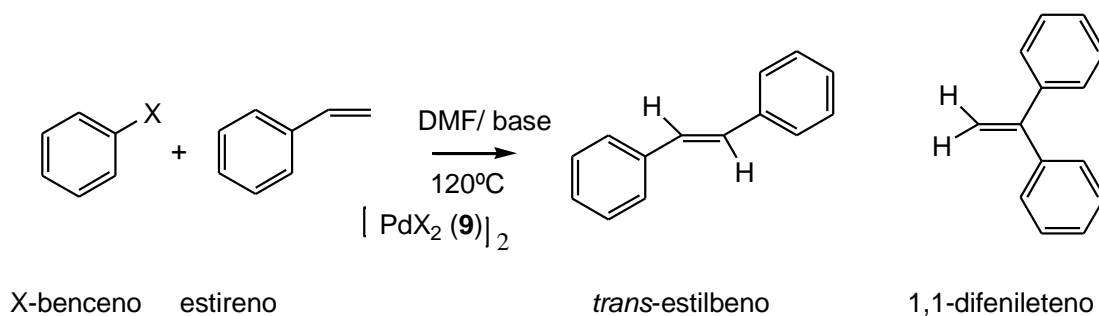
BIBLIOGRAFIA

- [1] L. G. Melean, M. Rodriguez, M. Romero, M. L. Alvarado, M. Rosales, p. j. Baricelli, *Applied Catalysis A: General* 394, (2011), 117–123
- [2] (a) M. Rosa Axet, S. Castellón, Carmen Claver, *Inorg. Chim. Acta.* 359, (2006), 2973
- [3] R.H .Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, Fourth Edition, Wiley, New York, 2005, capítulo 7
- [4] S. Erre, K. Enthaler, *J. Mol. Cat: A. Chemical*, 280, (2008), 148.
- [5] A.C. da Silva, K.C.B. de Oliveira, E.V. Gusevskaya, E.N. dos Santos, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 179, (2002), 133-141
- [6] J. Collman, L. Hegedus, J. Norton, R. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, California 1987, p 286.
- [7] (a) P.W.N.M. van Leeuwen, C. Claver (eds.), *Rhodium Catalyze Hydroformylation*, 2002, Kluwer Academic Publishers. NeW YorK, p. 35; (b) J. D. Unruh, J. R. Christenson, *J. J. Mol. Catal.* 14 (1982), 19.; (c) L. A. van der Veen, M. D. K. Boele, F. R. Bregman, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Goubitz, J. Fraanje, H. Schenk, C. Bo, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, (1998), 11616.
- [8]. A. A. Dabbawala, R. V. Jasra, H. C. Bajaj, *Catalysis Communications* 11 (2010), 616–619; A. A. Dabbawala, R. V. Jasra, H. C. Bajaj, *Catalysis Communications* 12 (2011) 403–407;
- [9] A. A. Dabbawala, H. C. Bajaj, R. V. Jasra. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 302, (2009), 97–106; A. Van Rooy, E.N. Orij, P.C.J. Kamer, P.W.N.M. Van Leeuwen, *Organometallics* 14, (1995), 34.
- [10]. Siegel H., Himmele W., *Angew. Chem., Int. Ed.* Vol 19(1980), 178-183.

10. REACCIONES DE ACOPLAMIENTO C-C MIZOROKI-HECK

Complejos de paladio, con ligantes *N*-heterociclos derivados de chalconas-piridínicas, indolinonas piridínicas, aminopirazoles, derivados pirazólicos de la base de Tröger y derivados pirazólicos de la diazocina, se emplearon como sistemas catalíticos en las reacciones de acoplamiento C-C tipo Mizoroki-Heck, de derivados halogenuros con estireno y 2,3-DHF como fuentes de alquenos, como una alternativa a los complejos de paladio con ligantes fosfina, debido a razones económicas y químicas, puesto que los ligantes fosfina son costosos, tóxicos y no recuperables. En aplicaciones industriales a gran escala o a escalas semi-industriales, las fosfinas pueden ser una gran carga económica, más que el paladio mismo, el cual puede ser recuperado en alguna etapa o en algún estado de producción, o de los desechos. La razón química, es menor reactividad de complejos de paladio completamente saturados, como resultado se necesita una mayor carga de catalizador, para obtener apropiadas velocidades de reacción, lo cual aumenta los costos de producción [1].

10.1 Reacciones de $[\text{PdCl}_2(\mathbf{9})]_2$, acoplamiento C-C tipo Mizoroki-Heck con Complejos del tipo $[\text{PdX}_2(\mathbf{9})]_2$



Esquema 10.1. Reacción tipo Mizoroki-Heck entre bromobenceno y estireno

En el esquema 10.1, se muestra, las condiciones de reacción en el acoplamiento C-C tipo Mizoroki-Heck, de haluros aromáticos (cloro, bromo y iodobenceno), con estireno, utilizando como precursores catalíticos complejos del tipo $[\text{PdX}_2(\mathbf{9})]_2$, donde X= Cl, Br y I. Debido a que ninguno de los precursores catalíticos presentó actividad hacia la conversión del clorobenceno, se realizó el acoplamiento C-C, se utilizó el 1,4-diclorobenceno, puesto

que grupos aceptores de densidad de carga en el anillo aromático, favorecen las reacciones de acoplamiento C-C, Mizoroki-Heck, así en la figura 10.1, se muestra el cromatograma de la reacción entre el 1,4-diclorobenceno y estireno, utilizando el complejo $[\text{PdCl}_2(\mathbf{9})]_2$, donde después de 48 horas de reacción se llega a un 33 % de conversión, con una selectividad hacia el 1-cloro-4-(1-fenilvinil)benceno del 81 %. Cuando la reacción se repitió a 180 °C, la reacción llegó a un 100% de conversión en 80 horas con una selectividad 1-cloro-4-(1-fenilvinil)benceno del 78 %.

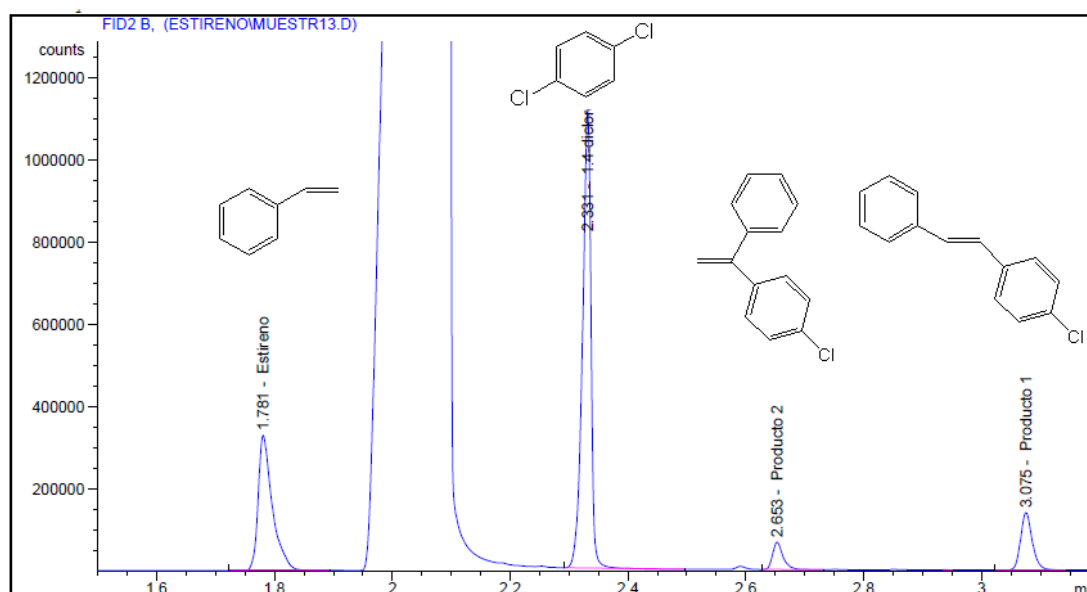


Figura 10.1. Cromatograma de la reacción de Heck de 1,4-diclorobenceno y estireno utilizando el catalizador $[\text{PdCl}_2(\mathbf{9})]_2$

La tabla 10.1, muestra además que la actividad del catalizador, aumenta al disminuir la electronegatividad del halógeno en el anillo aromático. Siendo consistente, con lo observado por diferentes investigadores, en donde se indica que la adición oxidativa del aril-haluro al complejo de paladio(0) es el paso inicial, de los procesos catalíticos de acoplamiento C-C tales como Mizoroki-Heck [2], Stille y Suzuki [3].

Tabla 10.1. Selectividad en las reacciones tipo Heck con complejos del tipo $[\text{PdX}_2(\mathbf{9})]_2$.

		X= Cl	X= Br	X= I
yodobenceno	% conversión	100	98.4	100
	1,1-difeniletano	8.8	11.8	10.9
	<i>trans</i> -estilbenceno	91.2	88.2	89.1
	Tiempo (h)	5	5	5
	TOF(h ⁻¹)	600	590.4	600
bromobenceno	% conversión	100	92.4	100
	1,1-difeniletano	2.3	5.4	1.6
	<i>trans</i> -estilbenceno	97.7	94.6	98.4
	Tiempo (h)	12	12	12
	TOF (h ⁻¹)	250	231	250
clorobenceno	% conversión*	0.0	0.0	0.0
	1,1-difeniletano	0.0	0.0	0.0
	<i>trans</i> -estilbenceno	0.0	0.0	0.0
	Tiempo (h)	48	48	48
	TOF (h ⁻¹)	0.0	0.0	0.0
1,4-diclorobenceno	% conversión*	33.4	34.2	35.8
	1-cloro-4-(1-fenilvinil)benceno	18.7	17.3	16.2
	<i>trans</i> -(E)-1-cloro-4-estirilbenceno	81.1	82.5	83.5
	Tiempo (h)	48	48	48
	TOF (h ⁻¹)	51.9	51.5	52.1

Condiciones de reacción: relación catalizador: sustrato 1:3000, relación X-benceno: estireno: Et₃N, es 1:1.3:1.5, DMF 5 mL, temperatura de reacción 120°C.* 140 °C.

Comparando los resultados entre los complejos $[\text{PdX}_2(\mathbf{9})]_2$, se observa que en el acoplamiento C-C entre los diferentes aril-haluros, la actividad catalítica y la selectividad, son muy similares, indicando, que la reducción del PdX_2L , a Pd^0L , no es el paso determinante de la reacción. La tabla 10.1, muestra que en los tres complejos, la conversión de iodobenceno es más rápida que la del bromobenceno. Esto va en concordancia con la energía de disociación del enlace C-X, así, los enlaces C-Br son menos reactivos en las reacciones de acoplamiento C-C tipo Heck, comparados con los enlaces y C-I [4].

En la figura 10.2, se muestra los productos de la reacción entre bromobenceno y estireno, utilizando como precursor catalítico al cloruro de paladio (PdCl_2), las condiciones de reacción son dadas en la tabla 10.1. Con relación a los complejos del tipo $[\text{PdX}_2(\mathbf{9})]_2$, el precursor catalítico, PdCl_2 presenta una menor actividad catalítica, no es quimio regioselectivo, puesto que se presentan productos de la epoxidación de alquenos, y productos de acoplamiento C-C tipo Mizoroki-Heck. Además no es regioselectivo, ya que se presentan los isómeros *cis* y *trans*-estilbeno y el 1,1-difenileteno.

Los productos de la epoxidación de alquenos son generados a partir del estireno, *cis* y *trans*-estilbeno y del 1,1-difenileteno, algunos autores consideran que la transferencia de oxígeno se da a través de un paso concertado [5], en el cual el oxígeno se enlaza simultáneamente a los dos átomos de carbono o el átomo de oxígeno concentra su ataque en un átomo de carbono con la formación de un radical (ver figura 10.3). Cuando se realiza la reacción sobre *cis*-estilbeno, el modo concertado de ataque conducirá al *cis*-oxirano, mientras que un intermediario de un radical (un estabilizado radical bencílico), dará el más estable producto *trans*. Como lo reportó Corey [6], en donde la formación de los óxidos *cis* y *trans*-estilbeno, es inconsistente con una transferencia directa del átomo de oxígeno desde el intermediario peroxo-paladio. Esto ha sido materia de estudio y varios mecanismos de reacción han sido propuestos [7].

En la reacción de acoplamiento con el complejo PdCl_2 , se observa un sólido negro en la mezcla de reacción, así que al repetir la reacción con la adición de una gota de $\text{Hg}(0)$, la actividad del catalizador es suspendida, mostrando que en la reacción con el PdCl_2 , hay formación de paladio metálico, el cual forma, la especie inactiva de paladio negro, que sufre

una acumulación de partículas metálicas, las cuales dan formación a especies de Pd(0) activas hacia las reacciones de acoplamiento C-C. [8].

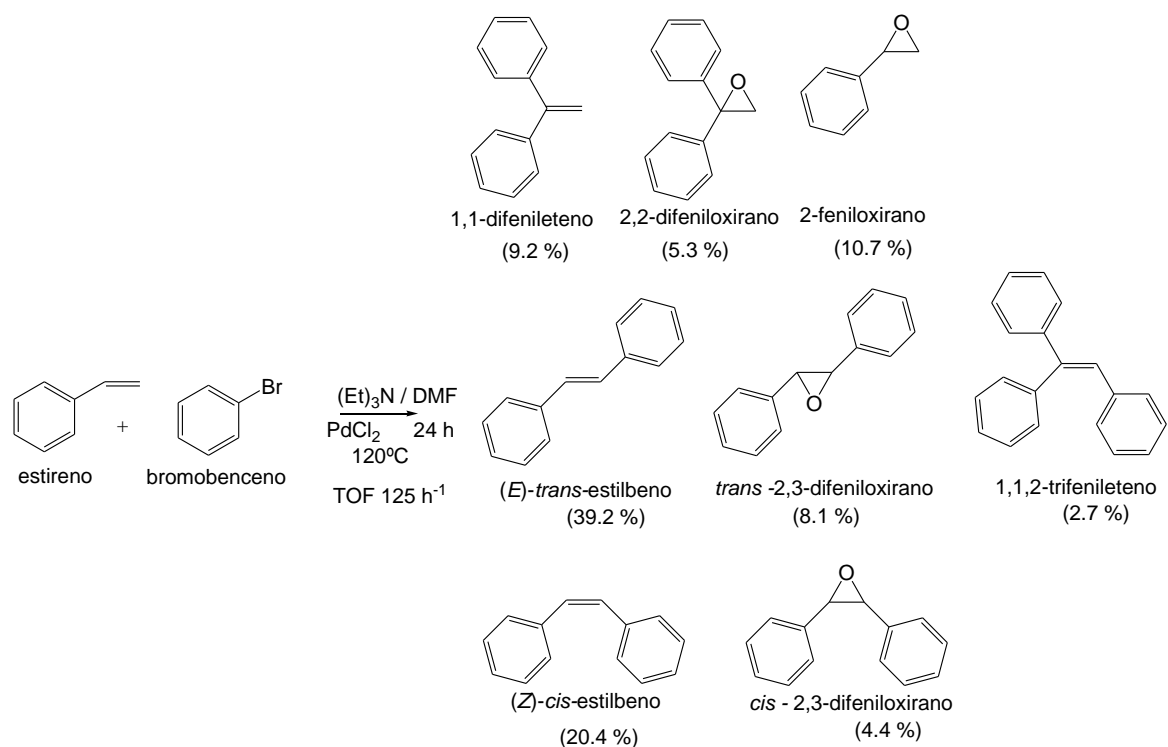


Figura 10.2. Productos de la reacción de acoplamiento C-C tipo Mizoroki-Heck, entre estireno y 4-bromobenceno utilizando el catalizador PdCl₂

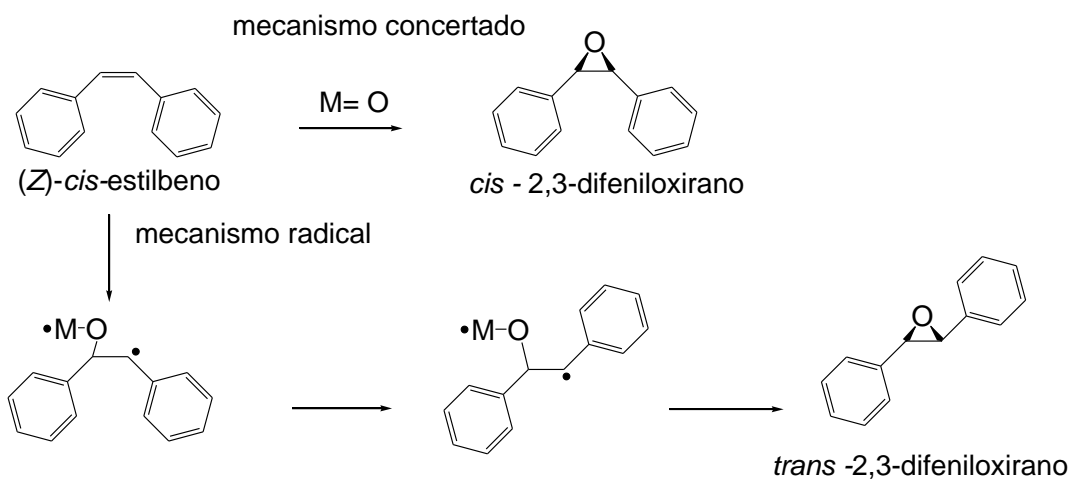


Figura 10.3. Transferencia de oxígeno radical vs concertada

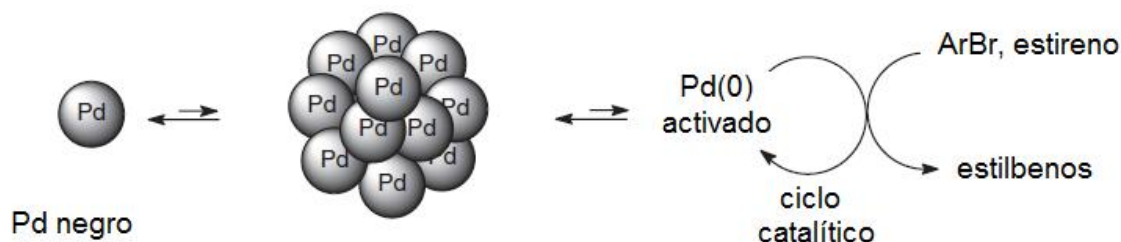
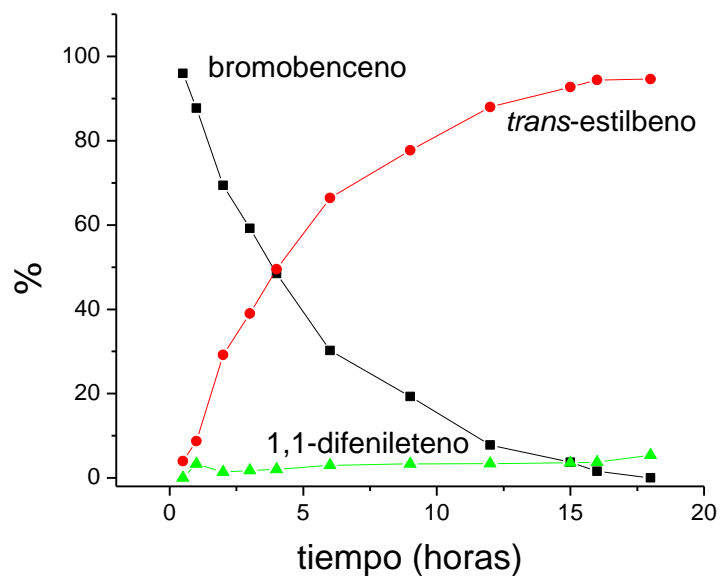


Figura 10.4. Formación de Pd(0) activado.

10.2. Reacciones tipo Mizoroki-Heck con el complejo *trans*-[PdCl₂(**9**)]₂

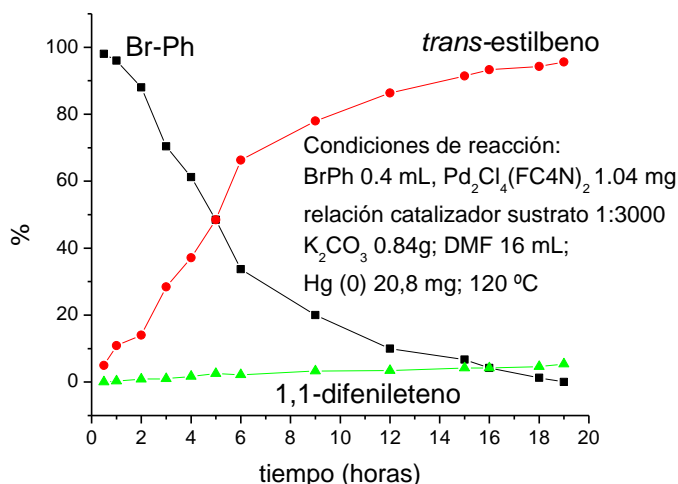
La grafica 10.1, se muestra la cinética de la reacción de acoplamiento C-C tipo Mizoroki-Heck, entre el bromobenceno y estireno, utilizando como precursor catalítico el complejo *trans*-[PdCl₂(**9**)]₂, en donde se observa que el catalizador es regioselectivo hacia el *trans*-estilbeno, manteniendo su selectividad en un 94 % en el transcurso de la reacción.



Grafica 10.1. Cinética de la reacción de acoplamiento C-C de bromobenceno y estireno con el complejo *trans*-[PdCl₂(**9**)]₂. Condiciones de reacción: bromobenceno 0.1 mL, estireno 0.17 mL, 0.26 mg de catalizador; K₂CO₃ 0.211 g, relación catalizador sustrato 1:3000, solvente DMF 6 mL, temperatura 120°C.

10.2.1. Test catalítico para la determinación de la homogeneidad de la reacción tipo Mizoroki-Heck con el complejo *trans*-[PdCl₂(**9**)]₂

Para determinar la homogeneidad del catalizador, se llevo a cabo el test de la gota de mercurio [9]. Como se muestra en la curva cinética de la reacción tipo Heck, entre el bromobenceno y estireno con el complejo *trans*-[PdCl₂(**9**)]₂, con adición de Hg(0) (ver grafica 10.2). La presencia de un exceso de mercurio (Pd:Hg, 1:400), no afecta a la actividad ni a la selectividad del sistema catalítico, mostrando además un comportamiento similar, al que se realizó sin adición de mercurio (ver grafica 10.1). El experimento indica que no se forma la amalgama de PdHg, y por lo tanto no hay envenenamiento del catalizador, mostrando, que no hay disociación del ligante chalcona, y por lo tanto no hay formación de paladio negro y la reacción procede de un modo homogéneo.



Grafica 10.2. Test de la gota de mercurio, en la reacción de acoplamiento C-C de bromobenceno y estireno con el complejo *trans*-[PdCl₂(**9**)]₂.

10.2.2. Reciclaje del catalizador en la reacción de acoplamiento C-C tipo Mizoroki-Heck con el complejo *trans*[PdCl₂(**9**)]₂.

Para determinar la capacidad de reutilización del complejo *trans*-[PdCl₂(**9**)]₂, en las reacciones de acoplamiento C-C tipo Mizoroki-Heck, se realizaron tres ciclos, utilizando los sustratos bromobenceno y estireno ver tabla 10.2. En donde se muestra que en la primera

adición de bromobenceno a la mezcla reaccionante, la especie catalíticamente activa, aumenta su actividad y la selectividad hacia el *trans*-estilbeno se mantiene en un 96 %. En forma similar, en la segunda adición de bromobenceno, el catalizador, aumenta su actividad catalítica y conserva la selectividad hacia el *trans*-estilbeno.

Tabla 10.2. Reciclaje del catalizador en la reacción tipo Heck entre bromobenceno y estireno, con el complejo $[\text{PdCl}_2(\mathbf{9})]_2$.

Tiempo (h)	TOF (h^{-1})	% conversión Ph-I	% selectividad <i>trans</i> -estilbeno	% selectividad 1,1-DFE
5	291.6	48.6	97.1	2.90
12	230.5	92.2	95.7	4.3
18	166.6	100	94.6	5.4
5'	196.6	48.6	96.7	3.3
12'	199.9	97.3	95.8	4.2
5''	211.5	43.2	96.2	3.8
12''	212.9	93.8	96.7	3.7

Condiciones de reacción: bromobenceno 0.1 mL, estireno 0.17 mL, 0.26 mg de catalizador, 0.21 g de K_2CO_3 , relación catalizador sustrato 1:3000, solvente DMF 6 mL, temperatura 120°C.

10.2.3. Efecto de la base en la reacción de acoplamiento C-C tipo Mizoroki-Heck con el complejo *trans*- $[\text{PdCl}_2(\mathbf{9})]_2$

En la tabla 10.3, se muestra el estudio del efecto de la base en la reacción de acoplamiento C-C entre bromobenceno y estireno.

Es bien sabido que la base tiene multiples propósitos en las reacciones de acoplamiento C-C tipo Mizoroki-Heck, por ejemplo, la base hace más lenta la adición oxidativa, acelera la carbopaladación, favorece el reciclaje del complejo de Pd(0), a partir del hidridopaladio(II), formado en el proceso de la eliminación de hidrogeno β , por el desplazamiento de la reversible eliminación reductiva hacia el complejo de paladio(0) [10]. Los estudios del efecto de la bse en la reacción de acoplamiento C-C Mizoroki-Heck, muestran que la actividad del catalizador es afectada por la base empleada. La base que genera una alta actividad en el catalizador es el acetato de sodio (TOF 300, 120°), con una selectividad hacia el *trans*-estilbeno del 89 %. La Et₃N, genera en el catalizador una alta actividad catalítica (TOF 250, 100°C), y es la base que genera una mayor selectividad hacia el *trans*-estilbeno. Los carbonatos presentan una menor actividad y una menor regioselectividad hacia el *trans*-estilbeno, indicando que la Et₃N y el NaOAc, aumentan la velocidad de la eliminación reductiva en una forma más eficaz que los carbonatos.

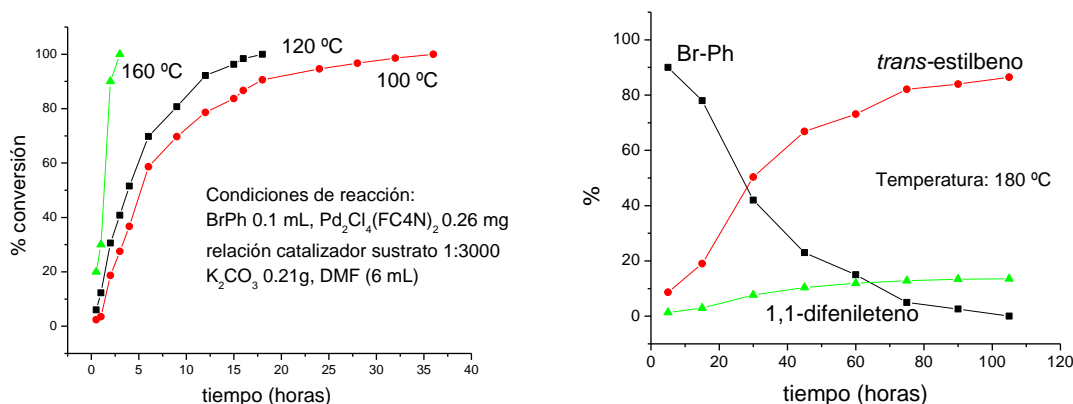
Tabla 10.3. Efecto de la base en la reacción tipo Heck entre bromobenceno y estireno, con el complejo [PdCl₂(**9**)]₂

Base	TOF (h ⁻¹)	t (h)	% conv.	% selectividad difeniletano	% selectividad <i>trans</i> -estilbeno
Li ₂ CO ₃	142.8	21	100	7.7	92.3
Na ₂ CO ₃	157.9	19	100	5.2	94.8
K ₂ CO ₃	166.6	18	100	5.4	94.6
NaHCO ₃	142.8	21	100	6.4	93.6
N(Et) ₃	250	12	100	3.4	96.6
NaOAc	300	10	100	10.6	89.4

Condiciones de reacción: bromobenceno 0.1 mL (0.94 mmol), estireno 0.17 mL, 0.253 mg (0.316 μ mol) de catalizador, Li₂CO₃ 0.110 g; Na₂CO₃ 0.157 g; K₂CO₃ 0.211 g, NaHCO₃ 0.106 g, NaAc 0.122 g, relación catalizador sustrato 1:3000, solvente DMF 6 mL, temperatura 120°C.

10.2.4. Efecto de la temperatura en la reacción de acoplamiento C-C tipo Mizoroki-Heck con el complejo *trans*-[PdCl₂(9)]₂

La grafica 10.3, muestra el efecto de la temperatura en la velocidad de reacción.

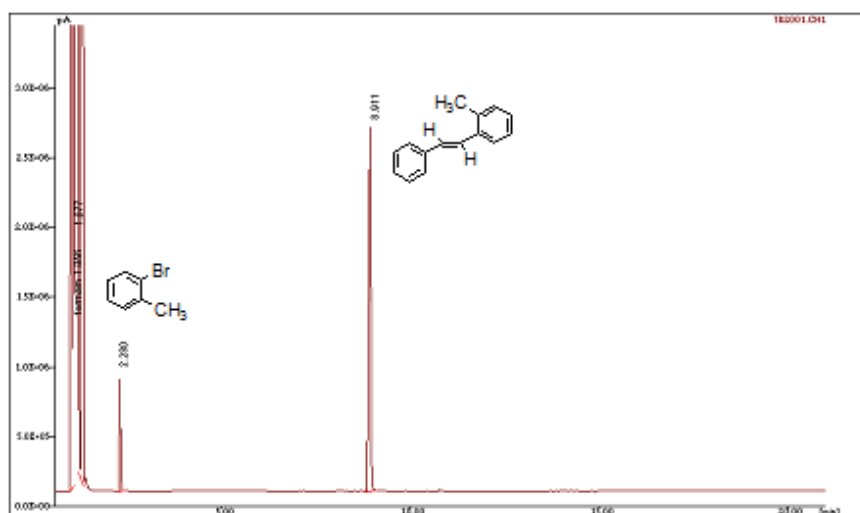


Grafica 10.3. Efecto de la temperatura en la reacción de acoplamiento Mizoroki-Heck entre bromobenceno y estireno con el complejo *trans*-[PdCl₂(9)]₂.

Los estudios del efecto de la temperatura, muestran que al aumentar la temperatura la actividad del catalizador, aumenta, pero la selectividad hacia el *trans* estilbeno se mantiene en un 93 %. Al realizar la reacción a 100°C (TOF, 81 h⁻¹), el catalizador es poco activo, pero la selectividad hacia el *trans*-estilbeno, se mantiene en un 97 % en el transcurso de la reacción, y al aumentar a 120 °C (TOF, 166 h⁻¹), la actividad aumenta al doble, y la selectividad hacia el *trans*-estilbeno, se mantiene alrededor del 95 %, en el transcurso de la reacción. A altas temperaturas, 160 °C (TOF, 1200 h⁻¹) y 180 °C (TOF, 1714 h⁻¹), el catalizador aumenta considerablemente su actividad catalítica y la selectividad hacia el *trans*-estilbeno en el transcurso de la reacción se mantiene en aproximadamente un 88 %.

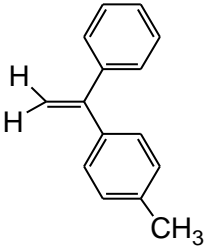
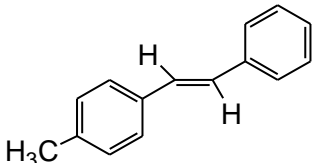
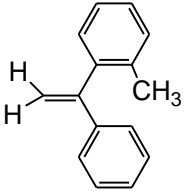
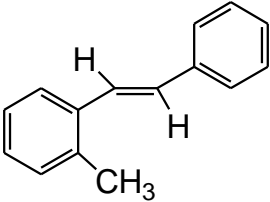
10.2.5. Reacción de acoplamiento C-C tipo Mizoroki-Heck con el complejo *trans*-[PdCl₂(9)]₂.

10.2.5.1 Reacciones de acoplamiento C-C tipo Mizoroki-Heck de 2 y 4-bomotolueno con estireno



220

Tabla 10.4. Selectividad en las reacciones tipo Heck de 2 y 4-bromotolueno, con el complejo $[\text{PdCl}_2(\mathbf{9})]_2$.

4-bromotolueno	T (h)	% conv./ TOF(h ⁻¹)	selectividad 	selectividad 
	6	68.5/ 342.5	7.8	92.2
	24	100/ 125	5.7	94.3
2-bromotolueno	T (h)	% conv./ TOF(h ⁻¹)	selectividad 	selectividad 
	6	85.4/ 427	0.0	100
	18	100/ 166.6	1.4	98.6

Condiciones de reacción: 4-bromotolueno 0.58 mmoles, estireno 0.87 mmoles, Et₃N 1.04 mmoles, catalizador 0.19 μ moles, 2-bromotolueno 0.58 mmoles, solvente DMF 5 mL, temperatura 120°C.

10.2.5.2 Reacción de acoplamiento C-C Mizoroki-Heck de yodobencenos

La tabla 10.5, muestra, los resultados de las reacciones de acoplamiento C-C tipo Mizoroki-Heck, entre yodobencenos y estireno, utilizando $[\text{PdCl}_2(\mathbf{9})]_2$ como precursor catalítico, en donde el complejo presenta una alta actividad, especialmente hacia la conversión del 4-nitro-yodobenceno (TOF 1000 h⁻¹, 120 °C)

La tabla 10.5, permite observar que al aumentar el carácter electroatrayente del sustituyente en el anillo bencénico, aumenta la actividad del catalizador, así, al pasar de yodobenceno a 4-bromo-yodobenceno la actividad del catalizador aumenta, generando TOF de 600 y 750 h⁻¹ respectivamente, con un grupo electroatrayente muy fuerte como el grupo nitro, la actividad del catalizador aumentó, obteniendo un TOF de 1000 h⁻¹.

Cuando la reacción se realizó con 4-bromo-yodobenceno, la especie catalíticamente activa, es químióselectiva hacia la formación del (*E*)-1-bromo-4-estirilbenceno, es decir que solamente realiza el ataque al enlace yodo-fenil.

Tabla 10.5. Selectividad en las reacciones tipo Heck de yodobencenos, con el complejo [PdCl₂(**9**)]₂.

	sustrato			
	4-CH ₃ OPhI	PhI	4-BrPhI	4-NO ₂ PhI
% conversión	100	100	100	100
TOF(h ⁻¹)	428	600	750	1000
Tiempo (h)	7	5	4	3
(<i>E</i>)-1-X-4-estirilbenceno	6.6	8.8	8.6	10.7
1-X-4-(1-fenilvinil)benceno	93.4	91.2	91.4	89.3

Condiciones de reacción: harulo de arilo 0.58 mmoles, estireno 0.87 mmoles, Et₃N 1.04 mmoles, catalizador 0.195 µmoles, solvente DMF 5 mL, temperatura 120°C.

La tabla 10.5, permite observar que al aumentar el carácter desactivador del sustituyente en el anillo bencénico, aumenta la actividad del catalizador, así, al pasar de iodobenceno a 4-bromo-yodobenceno la actividad del catalizador aumenta, generando TOF de 600 y 750 h⁻¹, y al pasar a un desactivador muy fuerte como el grupo nitro, la actividad del catalizador

aumenta, obteniendo un TOF de 1000 h^{-1} . Cuando la reacción se realizó con 4-bromodobenceno, la especie catalíticamente activa, es químiomselectiva hacia la formación del (*E*)-1-bromo-4-estirilbenceno, es decir que solamente realiza el ataque al enlace yodo-fenil.

10.2.5.3 Reacciones de acoplamiento C-C tipo Mizoroki-Heck con Complejos del tipo $[\text{PdCl}_2(\text{N-het})]_2$

La figura 10.6, muestra el cromatograma de la reacción de Heck, entre estireno y 4-bromotolueno, utilizando el catalizador $[\text{PdCl}_2(\mathbf{14})]_2$.

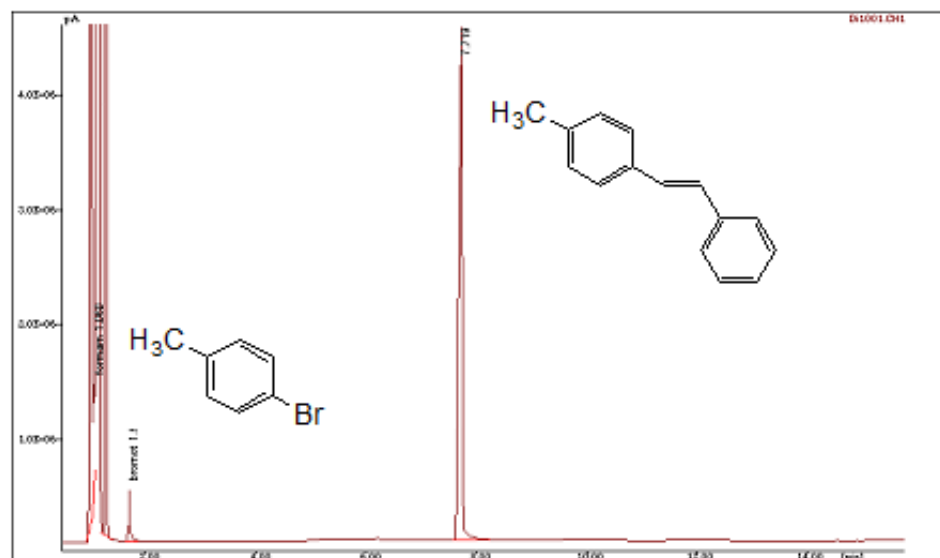


Figura 10.6. Cromatograma de la reacción entre estireno y 4-bromotolueno, catalizador $[\text{PdCl}_2(\mathbf{14})]_2$

En la tabla 10.6, se muestra que los catalizadores son activos hacia la reacción de acoplamiento C-C tipo Mizoroki-Heck, entre el 4-bromotolueno y estireno, en donde la selectividad y actividad está afectada tanto por factores estéricos como electrónicos. Por ejemplo, comparando los complejos con los ligantes indolinonas 4 y 2-piridil-metilendioxi, (**13** y **12**), los efectos estéricos en el ligante (**12**), generan una alta regioselectividad en el catalizador, produciendo exclusivamente el (*E*)-1-metil-4-estirilbenceno

Tabla 10.6. Selectividad en las reacciones tipo Heck de 4-bromotolueno, con los complejos del tipo $[\text{PdCl}_2(\text{N-het})]_2$.

<i>N</i> -het	T (h)	TOF (h^{-1})	% conv.	% selectividad 1-metil-4-(1-fenilvinil)benceno	% selectividad (<i>E</i>)-1-metil-4-estirilbenceno
(9)	6	68.5	68.5	7.8	92.2
(9)	24	125	100	5.7	94.3
(10)	24	95.7	76.6	0.0	100
(10)	34	88.23	100	2.5	97.5
(11)	24	65.5	52.4	5.4	94.6
(11)	56	53.5	100	9.7	90.3
(13)	24	23.3	18.67	9.9	90.1
(13)	75	40.0	100	10.2	89.8
(12)	24	34.3	27.5	0.0	100
(14)	72	41.6	100	0.0	100
(14)	24	73.5	58.8	5.1	94.9
(15)	50	60	100	6.8	93.2

Condiciones de reacción: 4-bromotolueno 0.58 mmoles, estireno 0.87 mmoles, Et_3N 1.04 mmoles, catalizador 0.19 μmoles , solvente DMF 5 mL, temperatura 120°C.

La tabla 10.7, muestra la reacción de acoplamiento C-C entre estireno y yodobenceno, con el complejo $[\text{PdCl}_2(\mathbf{12})]_2$, en donde se observa que el complejo es 100 % regioselectivo, hacia el

(*E*)-1-metil-4-estirilbenceno, solo después de cuatro adiciones de yodobenceno, el catalizador genera un 4 % de 1-metil-4-(1-fenilvinil)benceno. Además después de cada adición de sustratos, la especie catalíticamente activa pierde actividad.

Los estudios catalíticos con los complejos del tipo $[\text{PdCl}_2(\text{N-het})]_2$, donde los *N*-het son chalconas e indolinonas, indican que los ligantes son buenos donores de densidad electrónica, lo que favorece una rápida adición oxidativa del halo de arilo, además los efectos estéricos favorecen la selectividad hacia el *trans*-estilbena.

Tabla 10.7. Selectividad en las reacciones tipo Heck de yodobenceno, con el complejo $[\text{PdCl}_2(\mathbf{12})]_2$.

Tiempo (h)	% conversión	TOF (h^{-1})	% selectividad (<i>E</i>)-1-metil-4- estirilbenceno	% selectividad 1-metil-4-(1- fenilvinil)benceno
2	24.4	372	100	0
8	58.4	222	100	0
12	99.2	252	100	0
12'	87.6	222	100	0
18'	100	169	100	0
18''	97.4	165	100	0
20''	99.4	151	95.8	4.2

Condiciones de reacción: yodobenceno 0.58 mmoles, estireno 0.87 mmoles, Et_3N 1.04 mmoles, catalizador 0.19 μmoles , solvente DMF 5 mL, temperatura 120°C.

La figura 10.7, muestra un mecanismo propuesto, para la activación del complejo precursor $[\text{PdCl}_2(\mathbf{9})]_2$, en donde el diméromo, genera dos monómeros (paso a), en donde en cada monómero formado, el paladio se coordina a dos átomos de cloro y un ligante *N*-heterocíclico, en donde el sitio vacante puede ser ocupado por una molécula del solvente, o por una molécula de estireno, a través de un enlace π , el cual es favorecido, si el estireno se coloca *trans* al ligante *N*-heterocíclico, el cual es un buen donador σ , lo que favorece la transferencia de densidad de carga desde los orbitales $d\pi$ del metal, a los orbitales $p\pi^*$ de la olefina (paso b). en el paso c, se produce el ataque nucleofílico intramolecular del cloro en el enlace Pd-olefina, generando posteriormente la especie $\text{PdHCl}(\mathbf{9})(\eta^2\text{-Ph-CH=CHCl})$ (paso d), el cual disocia al (*E*)-1-(2-clorovinil)benceno (observado en la espectrometría de masas), posteriormente sufre una eliminación reductiva, catalizada por la base, generando la especie de (*N*-het)-P(0), que es la verdadera especie activa en la reacción de acoplamiento C-C, tipo Mizoroki-heck.

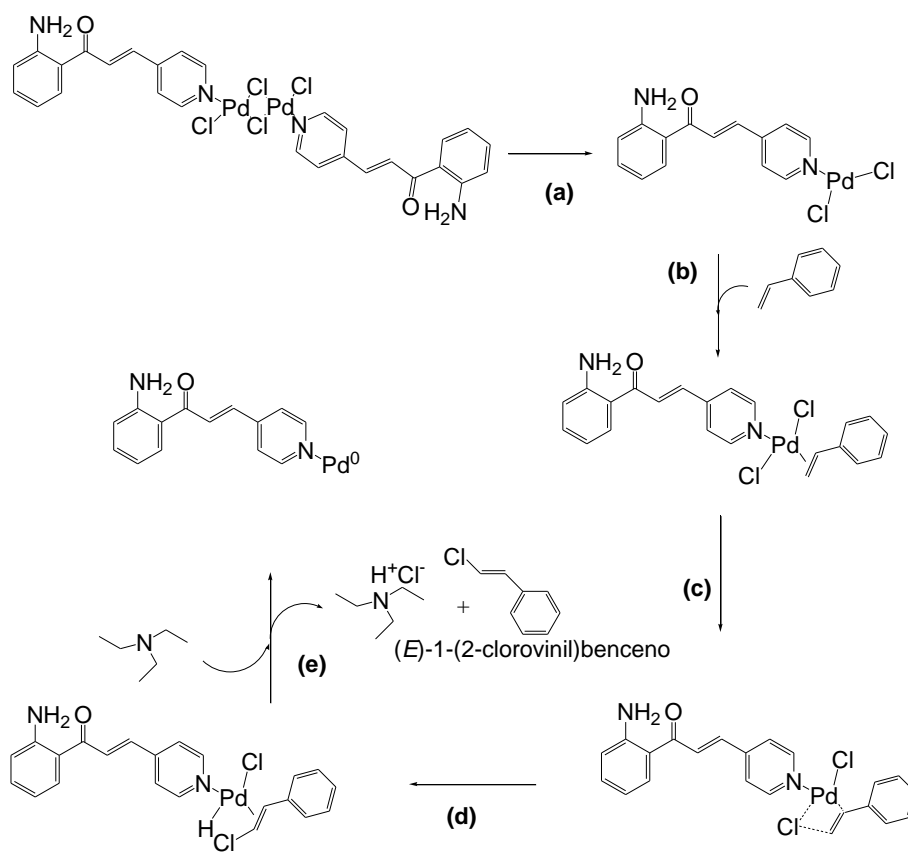


Figura 10.7. Activación del complejo $[\text{PdCl}_2(\mathbf{9})]_2$

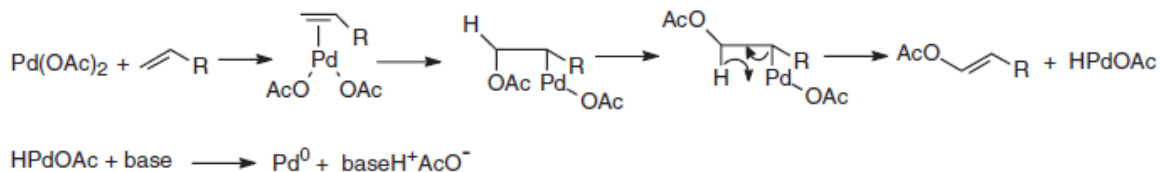


Figura 10.8. Activación de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, por alquenos

Un mecanismo similar es reportado por Heck [11], en donde acetato de paladio, realiza la reacción de Heck, libre de ligantes, en donde $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ es reducido in situ a $\text{Pd}(0)$, el cual inicia el ciclo catalítico después de la adición oxidativa del yoduro de arilo. Además, Heck, plantea que algunos reactivos de la reacción de acoplamiento C-C tipo Mizoroki-Heck, pueden realizar el papel de agentes reductores, tales como los alquenos [12], como se muestra en la figura 10.8, en donde un ataque nucleofílico intramolecular del acetato en el enlace Paladio-alqueno, seguida de una eliminación de hidrógeno β , generando la especie $\text{HPd}(\text{OAc})$, y una subsecuente formación de $\text{Pd}(0)$, en la presencia de la base [12,13]. Aminas usadas como bases en reacciones Mizoroki-heck, son propuestas como agentes reductores [14], la eliminación de hidrógeno β , ocurre cuando se coordina la amina al $\text{Pd}(\text{II})$, generando $\text{PdH}(\text{OAc})$ y posteriormente se produce el $\text{Pd}(0)$, en la presencia de la amina (ver figura 10.9)

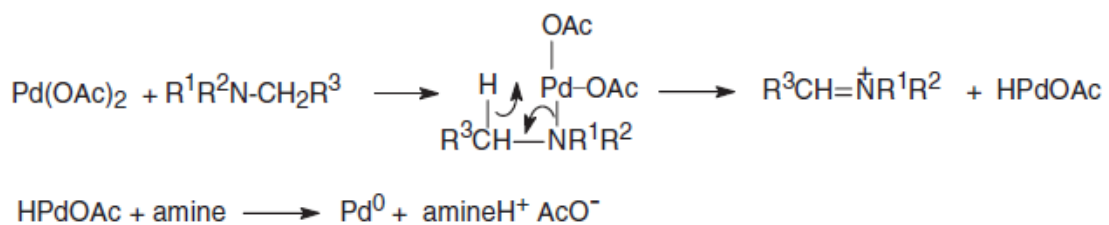


Figura 10.9. Activación de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, por aminas

Después de formada la especie $\text{Pd}(0)$ -(9) rápidamente realiza una adición oxidativa del yoduro de arilo, generando la especie $\text{Ar-Pd}(\text{II})\text{-X}$ -(9), paso (1), figura 10.10, el cual puede coordinar a una molécula del solvente, que posteriormente coordina al estireno, a través del doble enlace, por medio de un enlace π , generando un compuesto de $\text{Pd}(\text{II})$ cuadrado planar, en donde el ligante (9), está *trans* al enlace Pd -olefina (paso 2).

En los pasos 3 y 8, se presenta una inserción migratoria *syn* del alqueno en el enlace Pd-Ar, generando las especies Pd-alquilo ramificado y lineal respectivamente. Para que ocurra la eliminación de hidrógeno β, es necesario que el metal este *syn* al hidrógeno, por lo tanto, se produce la rotación interna del enlace C-C, paso 4, para posteriormente sufrir una eliminación de hidrógeno β *syn*, paso 5, generando el intermediario $\text{XPdH}(\eta^2\text{-trans-estilbeno})(\mathbf{9})$, que luego disocia al estilbeno (paso 6) y presenta una eliminación reductiva (paso 7), catalizada por la base, regenerando la especie catalíticamente activa.

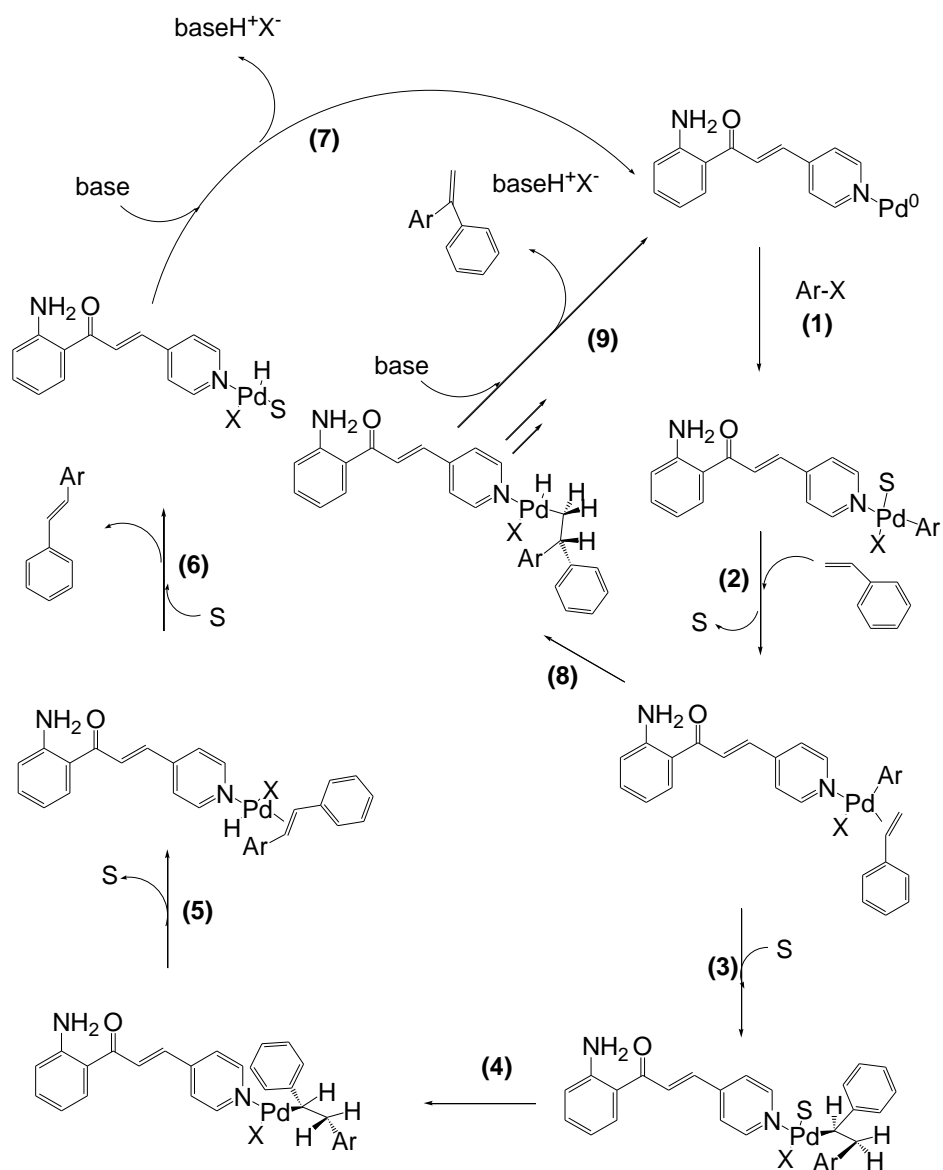


Figura 10.10. Mecanismo propuesto, para la reacción de acoplamiento C-C Mizoroki-Heck con el catalizador $[\text{PdCl}_2(\mathbf{9})]_2$

10.3 Reacción de acoplamiento C-C tipo Mizoroki-Heck de 2,3-DHF con yodobencenos

10.3.1. Reacción entre 2,3-DHF y 4-nitro-yodobenceno

La figura 10.11, muestra los productos de la reacción de acoplamiento C-C tipo Mizoroki-Heck, entre 2,3-DHF y 4-nitro-yodobenceno y en la figura 10.12, se presenta un cromatograma, en donde se observa una alta actividad catalítica ($\text{TOF } 1500 \text{ h}^{-1}$, 120°C) y una selectividad hacia el 2-(4-nitrofenil)-2,5-DHF y su isómero el 2-(4-nitrofenil)-2,3-DHF del 62.8 y 19.4 %, respectivamente. Es conocido que en alquenos cíclicos, el hidrógeno presente en el carbono funcionalizado, no puede estar implicado, en el proceso de eliminación de β , siendo *anty* con respecto al enlace Pd(II)-Carbono, por lo tanto, como no hay eliminación de hidrógeno β *syn*, el grupo arilo, es incorporado en un carbono sp^3 . Además se presenta la isomerización, si la disociación de la olefina del intermediario paladio(II)-H, no es suficientemente rápida, y la migración del doble enlace no puede ser evitada [15]. En este contexto, Hayashi y otros han obtenido resultados significativos en reacciones de tipo Heck esteroeselectivas, usando aril-triflatos y 2,3-DHF, en donde se obtiene un 100 % del producto deseado, sin encontrarse la isomerización del producto formado [16].

En la reacción de acoplamiento C-C tipo Heck, entre 4-nitro-yodobenceno se produce el compuesto 2,5- *bis* (4-nitrofenil)-2,5- DHF, que se genera al realizar una nueva reacción de acoplamiento C-C tipo Mizoroki-heck, sobre el compuesto 2-(4-nitrofenil)-2,5- DHF. En donde, nuevamente, no hay eliminación de hidrógeno β , debido a que es imposible que se genere la rotación interna del enlace C-C del anillo DHF, lo que obliga al metal a realizar una eliminación de hidrógeno β'' , generando el alqueno no conjugado.

En la reacción se presente el homoacoplamiento del 4-nitro-yodobenceno, generando el 4,4'-dinitrobifenilo (6.1 %). Que indica que en algún momento de la reacción hay formación de un complejo de paladio con dos 4-nitrofenilos, el cual se puede originar de una nueva adición oxidativa del intermediario $(9)\text{Pd}(\text{Ar})(\text{I})$, generando la especie de 16 electrones $(9)\text{Pd}(\text{Ar})_2(\text{I})_2$, que rápidamente sufre una eliminación reductiva, generando el 4,4'-dinitrobifenilo, y regenerando la especie $(9)\text{Pd}(\text{Ar})(\text{I})$.

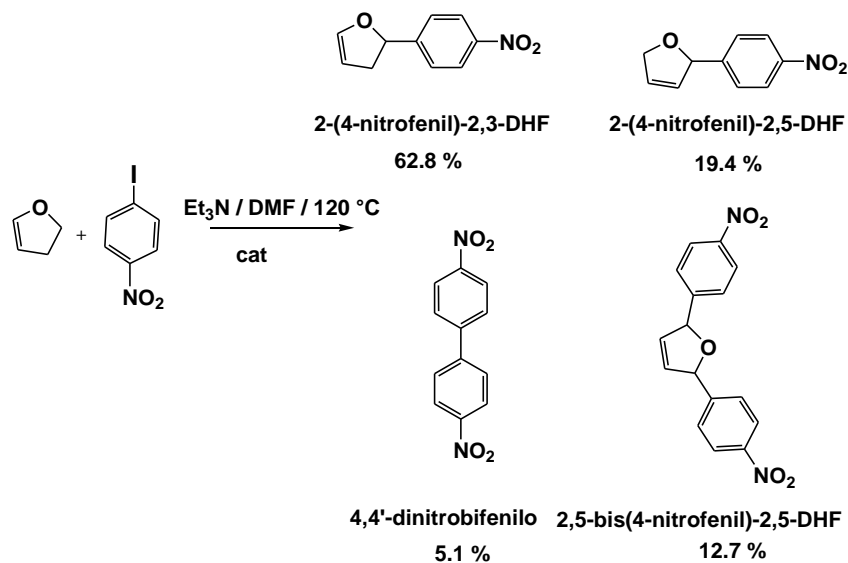


Figura 10.11. Productos de la reacción de acoplamiento C-C tipo Mizoroki-Heck entre 2,3-DHF y 4-nitro-yodobenceno utilizando el catalizador $[\text{PdCl}_2(\mathbf{9})]_2$. Condiciones de reacción: 2,3-DHF 0.2 mL (2,64 mmol); 4-nitro-yodobenceno 0.4396 g (1.76 mmol), 0.79 mg de $[\text{PdCl}_2(\mathbf{9})]_2$ (0.89 μmol), Et_3N 0.3 mL, relación catalizador sustrato 1:3000, solvente DMF 6 mL, temperatura 120°C, tiempo de reacción 2 horas.

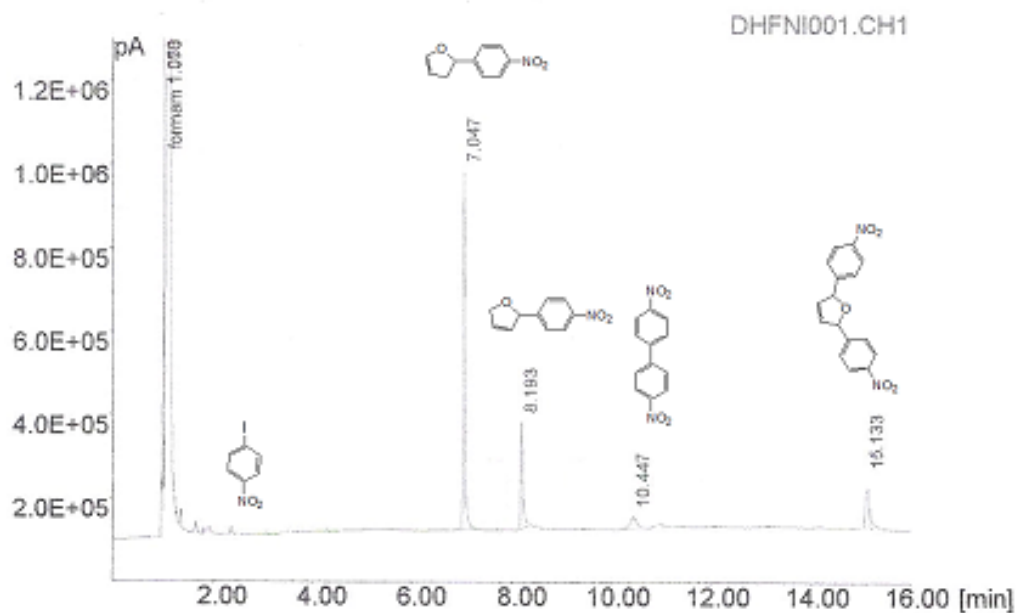


Figura 10.12. Cromatograma de la reacción de Heck entre 4-nitro-yodobenceno y 2,3-DHF, utilizando el catalizador $[\text{PdCl}_2(\mathbf{9})]_2$

10.3.2. Reacción entre 2,3-DHF y 4-yodoanisol

En la figura 10.13, muestra los productos de la reacción de acoplamiento C-C entre 2,3-DHF y 4-yodoanisol, utilizando las mismas condiciones de reacción, del acoplamiento entre 2,3-DHF y 4-nitro-iodobenceno, el tiempo de reacción empleado para un 100 % de conversión es de 8 horas, por lo tanto el TOF es de 375 h^{-1} , mostrando que grupos, donores de densidad electrónica en el anillo aromático disminuyen la actividad del catalizador. El catalizador, presenta dificultades en la conversión del 4-yodoanisol, pero es regioselectivo hacia las reacciones de acoplamiento C-C tipo Heck, ya que no se presentan el bifenilo, ni el producto del doble acoplamiento C-C.

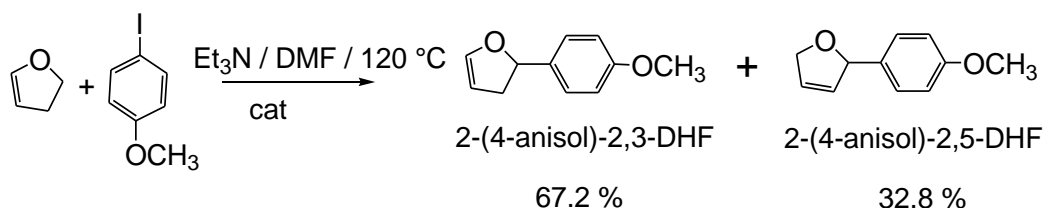


Figura 10.13. Reacción tipo Mizoroki-Heck entre 4-yodoanisol y 2,3-DHF

10.3.3. Reacción entre 2,3-DHF y yodobenceno

La figura 10.14, muestra los productos de la reacción y en la figura 10.15, se presenta el cromatograma de la reacción de acoplamiento C-C entre 2,3-DHF y 4-yodoanisol, utilizando las mismas condiciones de reacción, de los estudios anteriores, en donde se observa que el catalizador genera el 2-fenil-2,3-DHF, que se isomeriza, generando el compuesto 2-fenil-2,5-DHF, sufriendo posteriormente el acoplamiento C-C del yodobenceno, generando la especie 2,5-difenil, 2,5-DHF. Además, se presenta el producto del homoacoplamiento del yodobenceno, generando el bifenilo.

Los resultados observados, en la reacción de acoplamiento C-C tipo Mizoroki-Heck, entre 2,3-DHF y yodobenceno, 4-nitroyodobenceno y 4-yodoanisol, permiten indicar que se presentan reacciones de isomerización, lo que da origen a los isómeros 2-aril-2,3-DHF y 2-aril-2,5-DHF. Se considera que la segunda reacción de acoplamiento Heck, se da sobre el 2-

aril-2,3-DHF, debido a que el carbono 5, que está unido al oxígeno, es deficiente en electrones, lo que lo hace muy reactivo hacia el ataque nucleofílico del arilo, mientras que el carbono 4, presenta un alto carácter nucleofílico, lo que hace que el paladio se acople a él.

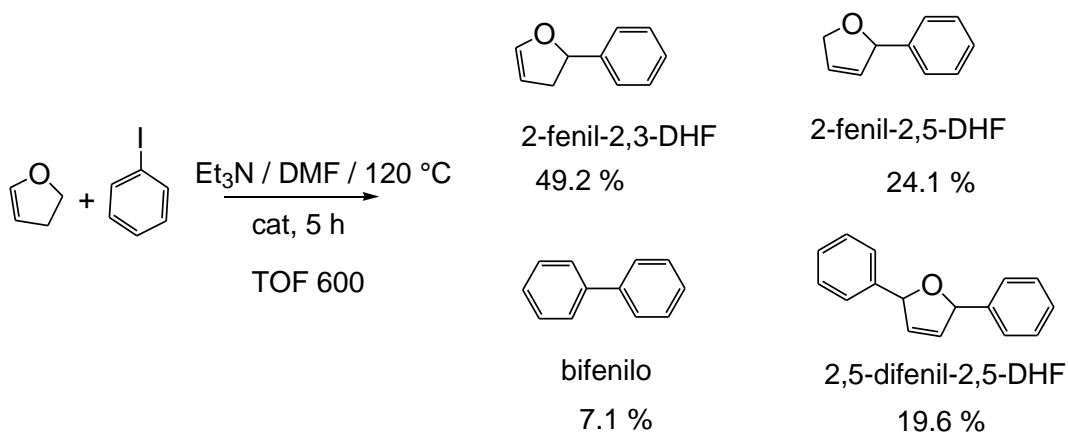


Figura 10.14. Reacción tipo Mizoroki-Heck entre 4-yodobenceno y 2,3-DHF

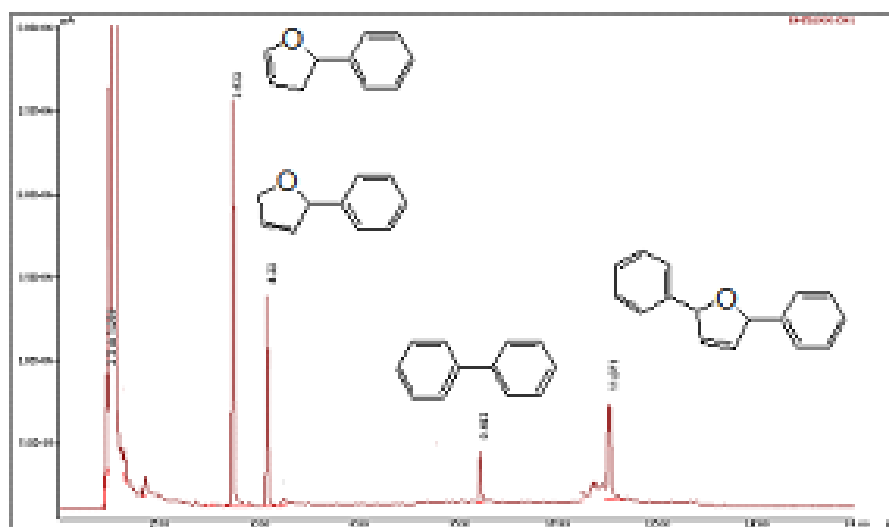


Figura 10.15. Cromatograma de la reacción de acoplamiento CC tipo Mizoroki-Heck, entre 2,3-DHF y yodobenceno, utilizando el complejo $[\text{PdCl}_2(\mathbf{9})]_2$

Así se propone que el mecanismo de las reacciones de acoplamiento C-C Mizoroki-Heck, con 2,3-DHF, utilizando el precursor catalítico $[\text{PdCl}_2(\mathbf{9})]_2$, es el que se muestra en la figura

10.16. En donde la especie de Pd(0)-**9**, realiza la adición oxidativa del haluro de arilo, (paso 1), generando la especie Ar-Pd-X(**9**)(S), en donde el solvente ocupa un lugar de coordinación, generando un complejo de paladio (II) cuadrado planar de 16 electrones. Que posteriormente coordina al 2,3-DHF, a través de un enlace π , generando el intermediario Ar-Pd-X(**9**)(η^2 -2,3-DHF), paso 2.

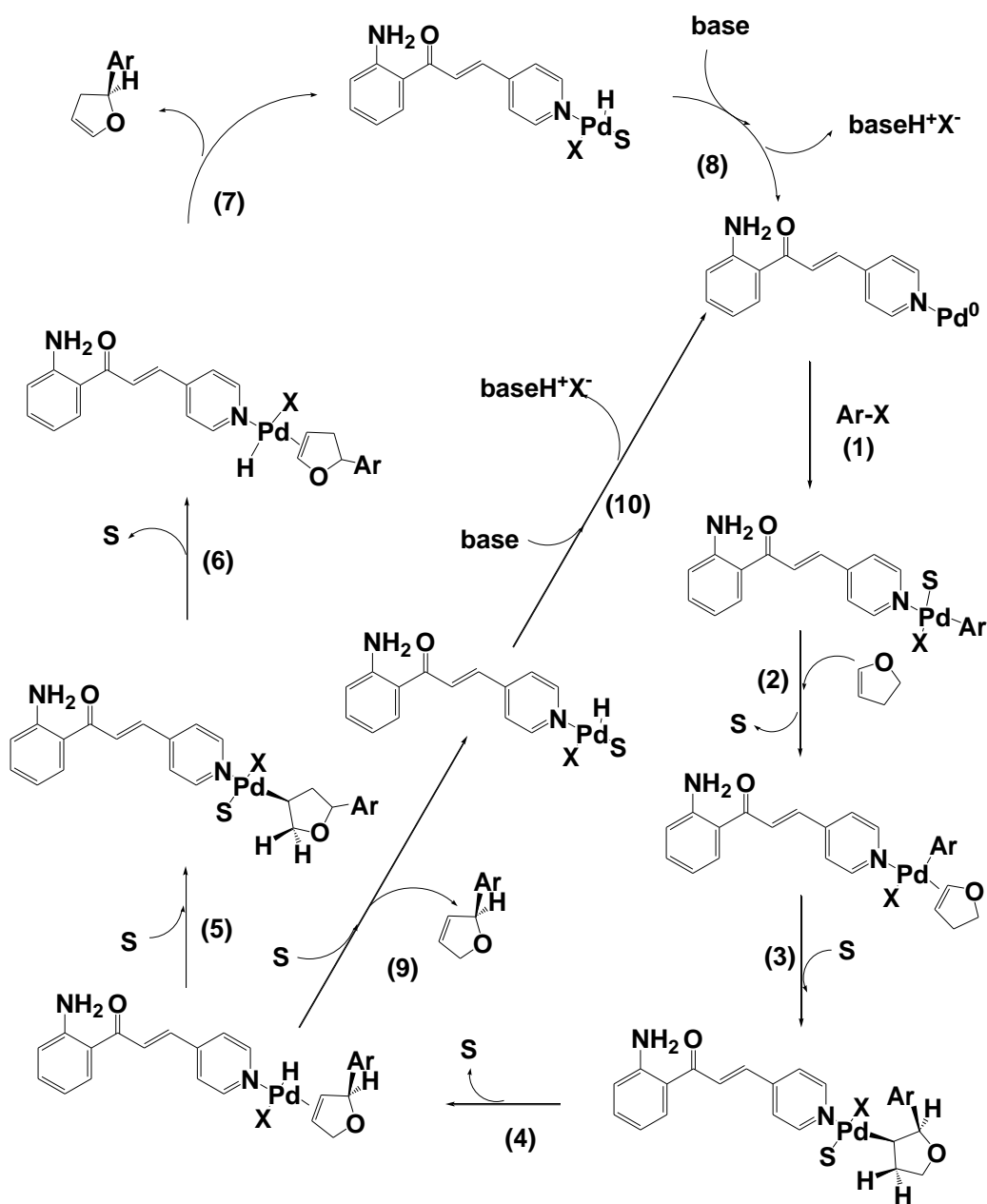


Figura 10.16. Mecanismo propuesto para la reacción Mizoroki-Heck de 2,3-DHF y derivados de yodobenceno con el complejo $[\text{PdCl}_2(\mathbf{9})]_2$

En el paso 3, el arilo, realiza un ataque nucleofílico intramolecular al carbono 5 del DHF, debido a que éste carbono es de carácter electrofílico, la reacción es regioselectiva, siendo favorecida porque el carbono 4, es nucleofílico, lo que favorece el acoplamiento del metal al carbono 4. Después de realizado el ataque nucleofílico intramolecular al carbono 5, también conocida como una inserción migratoria *syn* del alqueno en el enlace Pd-Ar, el carbono funcionalizado, no puede estar implicado, en el proceso de eliminación de β , por estar *anti* con respecto al enlace Pd(II)-Carbono, por lo tanto, como no hay eliminación de hidrógeno β *syn*, lo cual conlleva a que el grupo arilo, sea incorporado en un carbono sp^3 . Esto es debido a que no es posible la rotación interna del enlace C-C en el anillo del DHF.

El intermediario generado en el paso 4, por la eliminación de hidrógeno β'' , puede sufrir la disociación del 2-aril-2,5-DHF o la isomerización, si la disociación de la olefina del intermediario HPd(9)(η^2 - 2-aril-2,5-DHF), no es suficientemente rápida y por lo tanto, se presenta la migración del doble enlace (pasos 5 y 6), para liberar el 2-aril-2,3-DHF, y posteriormente reaccionar con la base (paso 7), sufriendo una eliminación reductiva liberando $BaseH^+X^-$, y regenerando la especie catalíticamente activa.

10.4. Reacción de acoplamiento C-C Mizoroki-Heck con complejos de paladio conteniendo los ligantes derivados del pirazol.

10.4.1. Reacciones de acoplamiento C-C Mizoroki-Heck con el complejo [PdCl₂(7)]₂

La tabla 10.8, muestra que el complejo [PdCl₂(7)]₂ presenta dificultades para realizar la conversión de cloruro de arilo y bromuros de arilo y es muy activo hacia las reacciones tipo Mizoroki-Heck, de los ioduro de arilo. En la figura 10.17, se presenta el cromatograma de la reacción entre 4-yodotolueno y estireno.

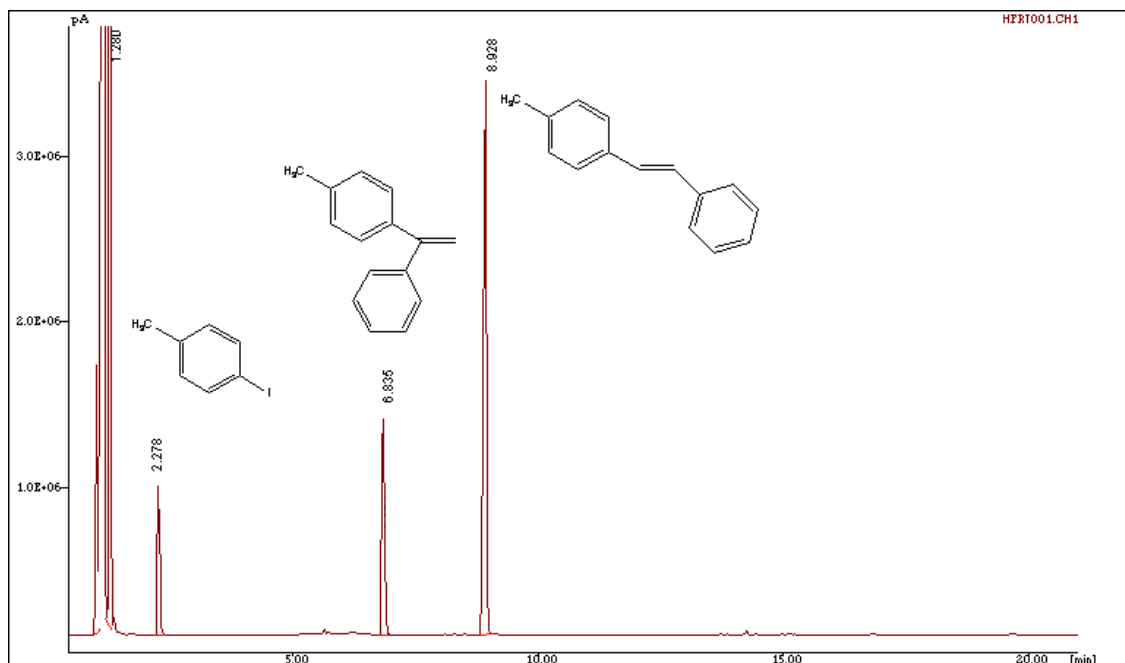


Figura 10.17. Cromatograma de la reacción entre 4-yodotolueno y estireno con el complejo $[\text{PdCl}_2(\mathbf{7})_2]$. Condiciones de reacción: $[\text{PdCl}_2(\mathbf{7})_2]$ 0.107 μmol , yodotolueno 0.645 mmol, estireno 0.3 mL (2.62mmol), Et_3N 0,4 mL, 80° C, DMF 10 mL, relación catalizador :sustrato 1: 6000. Tiempo de reacción 6 horas.

Tabla 10.8. Reacciones tipo Mizoroki-Heck con el complejo del $[\text{PdCl}_2(\mathbf{7})_2]$

	PhCl	1,4-PhCl ₂	PhBr	CH ₃ -PhI	PhI	CH ₃ OPhI	NO ₂ PhI
Conversión	0.0	32	67	100	100	100	100
TOF(h ⁻¹)	0.0	40	84	600	1200	500	2000
Tiempo (h)	48	48	48	10	5	12	3
Est/1,1-dife			90/10	92/8	89/11	94/6	88/12

Condiciones de reacción: relación catalizador: sustrato 1:6000, relación X-Ph: estireno: Et_3N , es 1:1.3:1.5, DMF 5 mL, temperatura de reacción 120 °C. Estilbeno/1,1-difeniletano

10.4.1.1. Reacción de acoplamiento C-C Mizoroki-Heck de 2,3-DHF y yodobenceno con el complejo $[\text{PdCl}_2(\mathbf{7})]_2$

La figura 10.18, muestra los productos de la reacción de acoplamiento C-C tipo Mizoroki-Heck, entre yodobenceno y 2,3-DHF, utilizando el complejo $[\text{PdCl}_2(\text{fpzol})_2]_2$, en donde se observa que el complejo es muy activo y la selectividad hacia el 2-fenil-2,3-DHF, aumento con relación al complejo con la chalcona (**9**). Además, la selectividad hacia el 2-fenil-2,5-DHF, disminuyo considerablemente, indicando que el complejo realiza una fácil isomerización, generando especialmente el 2-fenil-2,3-DHF. La selectividad hacia el bifenilo, también disminuyo, presentándose solo un 2.4 %

La selectividad hacia la doble reacción de acoplamiento C-C, también disminuyo, mostrando que los factores estéricos y electrónicos en el ligante pirazólico, afectan tanto a la actividad como a la selectividad del catalizador. La actividad aumento considerablemente con relación al ligante (**9**), (600 a 2400 h^{-1}).

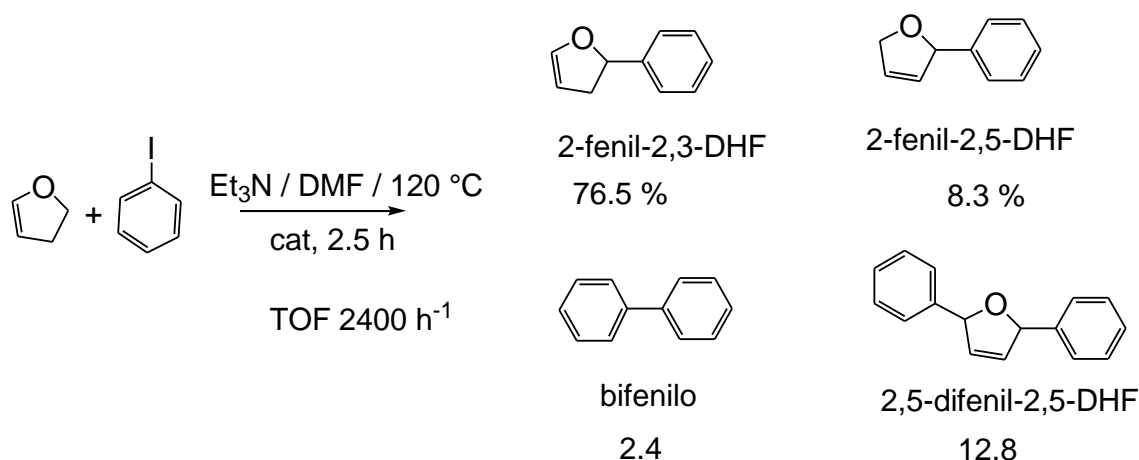


Figura 10.18. Productos de la reacción de acoplamiento C-C Mizoroki-Heck, entre 2,3-DHF y yodobenceno con el complejo $[\text{PdCl}_2(\mathbf{7})]_2$

En los inicios (30 minutos) de la reacción la selectividad hacia el 2-fenil-2,5-DHF es mayor a la del 2-fenil-2,3-DHF, pero después de una hora de reacción, la selectividad hacia el 2-fenil-2,3-DHF, es la más alta, indicando que el 2-fenil-2,5-DHF, es el producto cinético de la reacción, y el 2-fenil-2,3-DHF es el producto termodinámico, nuestro, trabajo es consistente

con lo observado por Hayashi y otros, en donde la selectividad del 2-fenil-2,3-DHF, aumenta en el transcurso de la reacción, mientras que la del 2-fenil-2,5-DHF disminuye [17].

10.4.1.2. Reacción de acoplamiento C-C Sonogashira con el complejo $[\text{PdCl}_2(\mathbf{7})_2]$

Las reacciones de acoplamiento C-C tipo Sonogashira, utiliza CuI y una atmósfera de nitrógeno. En las figuras 10.19 y 10.20, se presenta las condiciones de reacción y los productos de reacción del acoplamiento C-C Sonogashira, entre iodobenceno y bromobenceno con fenilacetileno, utilizando el complejo $[\text{PdCl}_2(\mathbf{7})_2]$.

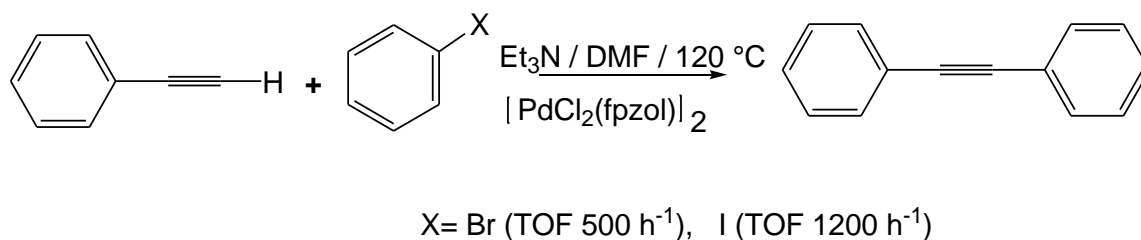


Figura 10.19. Reacción de acoplamiento C-C Sonogashira, entre fenilacetileno con yodo y bromobenceno con el complejo $[\text{PdCl}_2(\mathbf{7})_2]$

La reacción de Sonogashira se realizó, sin la presencia del CuI, Heck, reportó la reacción de acoplamiento C-C tipo Sonogashira, entre fenilacetileno y iodobenceno, utilizando el catalizador $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{PPh}_3)_2$, obteniendo una conversión del 73 % [18], Hierso et al, encontraron que el sistema Pd/1,1-bis[di(5-metil-2-furil)fosfino]ferroceno, es eficiente en la alquilación de bromoanisol y 4-bromoacetofenona, libre de cobre, en una ultra baja concentración de catalizador [19].

10.4.2. Reacciones de acoplamiento C-C Mizoroki-Heck entre iodobenceno y estireno con complejos de paladio con ligantes diazocina, pirimidina y la base de Tröger.

En la figura 10.21 se presentan los sistemas catalíticos utilizados en la reacción de acoplamiento C-C de iodobenceno y estireno, en donde el sistema Pd(**8**) se preparo in situ,

además, los sistemas Pd(**20**) y Pd(**8**), también se prepararon in situ para compararlo con el sistema acoplado, como se muestra en la tabla 10.9, en donde las actividad y selectividad de los sistemas acoplado y preparado in situ son similares, además a los sistemas in situ se les adiciona Hg(0), para comprobar que la reacción es homogénea [20].

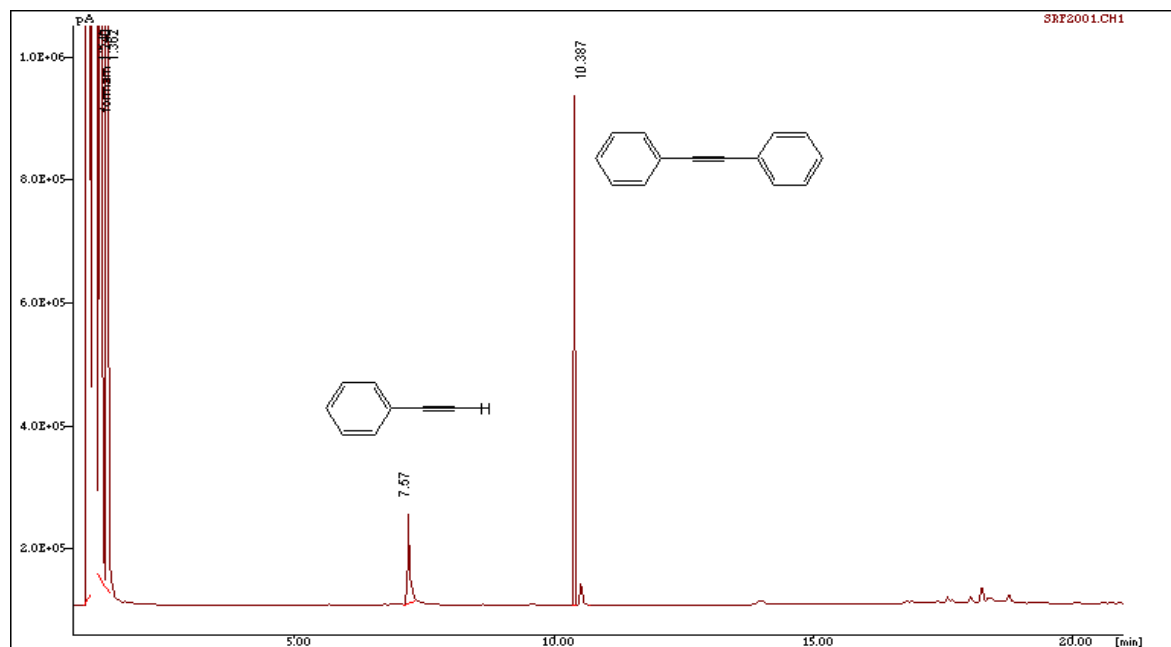


Figura 10.20. Cromatograma reacción Sonogashira, con el complejo $[\text{PdCl}_2(\mathbf{7})_2]$ Condiciones de reacción: $[\text{PdCl}_2(\mathbf{7})_2]$ (0.61 μmol), fenilacetileno 0.2 mL (1.82 mmol), iodobenceno 0.135 mL (1.21 mmol), relación catalizador sustrato 1:6000, trietilamina 3 mL, iodobenceno, temperatura 120 °C, DMF 5 mL.

Tabla 10.9. Reacciones tipo Mizoroki-Heck entre iodobenceno y estireno con los complejo $[\text{Pd}_4\text{Cl}_8(\text{N-het})_2]$

	Diazocin (20)	$\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ + (20)	PzTB (8)	$\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ + (8)	$\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ + Pirimidina(21)
Conver.	87.2	85.4	100	98.6	89.7
TOF(h^{-1})	1543.4	1511.5	1770	1745.2	1587.6
t (min)	100	100	100	100	100
Estilbeno	89.1	90.1	88.2	89.6	89.3
1,1- difenilet.	10.3	9.3	11.4	10.3	10.3

Condiciones de reacción: relación catalizador: sustrato 1:2950, relación PhI: estireno: Et_3N , es 1:1.3:1.5, DMF 5 mL, temperatura de reacción 120 °C. Para las reacciones in situ $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ 0.92 mg (3.56 μmol), Diazocina 1.075 mg (1.78 μmol), BTF 0.83 mg (1.78 μmol), pirimidina 1.1 mg (1.78 μmol), $\text{Hg}(0)$ 14.3 mg (71 μmol), PhI 1.2 mL (10.5 mmol), estireno 1.6 mL (13.6 mmol), Et_3N 2.2 mL (15.7 mmol), DMF 20 mL.

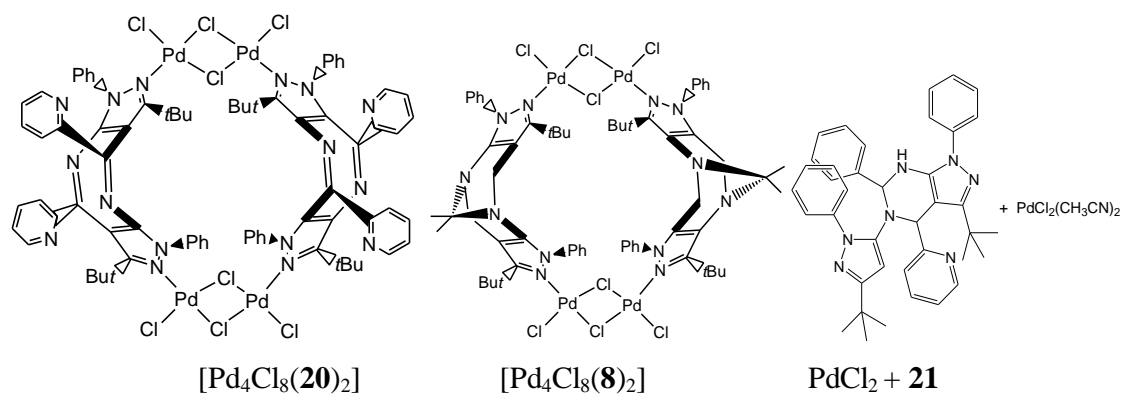
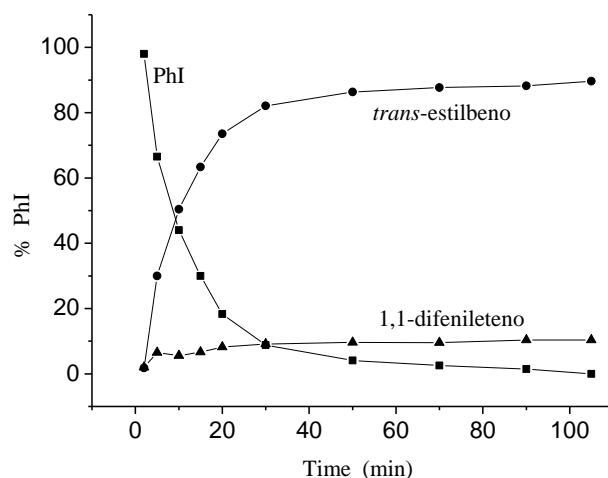


Figura 10.21. Sistemas catalíticos con derivados pirazólicos de la diazocina, base de Tröger y pirimidina.

10.4.2.1 Test de la gota de mercurio con el complejo $[(\text{PdCl}_2)_4(8)_2]$

La figura 10.22, muestra el cromatograma de la reacción de yodobenceno y estireno con el sistema formado in situ del derivado pirazólico de la pirimidina y el precursor de paladio, en donde, el complejo es selectivo hacia el *trans*-estilbено, además se observa la formación del 1,1,2,3-tetrafeniletено (0.40 % selectividad).

La grafica 10.4, muestra la cinética de la reacción entre yodobenceno y estireno, con el complejo $[\text{Pd}_4\text{Cl}_8(8)_2]$, con la adición de $\text{Hg}(0)$, para la determinación de la homogeneidad de la reacción, la relación molar $\text{Pd}:\text{Hg}(0)$, es de 1:41.28. [20] La adición de $\text{Hg}(0)$, no afecta la actividad del catalizador, ni la selectividad hacia los productos de reacción, mostrando que la reacción es de tipo homogéneo. Crabtree y otros [21] encontraron que al adicionar un exceso de mercurio metálico (con respecto al complejo metálico), a la mezcla de reacción, conduce a la formación de una amalgama en la superficie de la partícula heterogénea, envenenando el sistema catalítico, pero si el catalizador es homogéneo no se presenta envenenamiento. Éste método es además descrito por Widegren y Finke [22]



Grafica 10.4. Experimento de la gota de mercurio. Comportamiento cinético para la reacción de acoplamiento C-C Mizoroki-Heck de iodobenceno y estireno con el complejo $[\text{Pd}_4\text{Cl}_8(8)_2]$. Condiciones de reacción: iodobenceno (8.97 mmol), estireno (13.01 mmol), Et_3N (10.76 mmol), $[(\text{PdCl}_2)_4(\text{PzTB})_2]$ (3.045 μmol), $\text{Hg}(0)$ (125.7 μmol , 25.57 mg), temperatura 120 $^\circ\text{C}$, solvente DMF (5 mL), relación catalizador :sustrato 1:2950.

10.4.2.2 Reacciones Mizoroki-Heck entre estireno y los iodobencenos con el complejo $[(\text{PdCl}_2)_4(\mathbf{8})_2]$


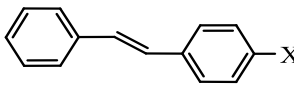
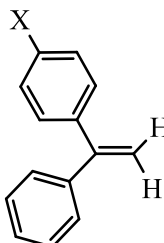
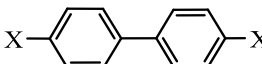
La tabla 10.10, muestra los resultados de las reacciones de acoplamiento C-C Mizoroki-Heck, utilizando como precursor catalítico el complejo $[(\text{PdCl}_2)_4(\mathbf{8})_2]$, en donde la especie activa, posee una alta actividad catalítica, y una alta químio y regioselectividad, además se presenta una alta estereoselectividad debido a que no se presenta la formación del *cis*-estilbeno (analizado por cromatografía de gases y espectrometría de masas).

El grupo electrodonante OMe, disminuye la reactividad del sustrato (ArI), generando solamente un 76 % de conversión, después de 3.5 horas de reacción, con un TOF de 1308 h^{-1} . Cuando X= H, aumenta la conversión a un 89 % (TOF 1530 h^{-1}), para el mismo tiempo dado. El grupo NO_2 , que es un fuerte electrodonante, incrementa la actividad del catalizador, llegando a un 100 % de conversión con un TOF de 1716 h^{-1} . Lo anteriormente observado esta en concordancia con previos reportes, los cuales han realizado estudios de las reacciones Mizoroki-heck, con relación a la dependencia del sustrato [23].

10.4.2.2.1 Efecto de la temperatura en las reacciones Mizoroki-Heck entre estireno y los iodobenceno con el complejo $[(\text{PdCl}_2)_4(\mathbf{8})_2]$

Para un estudio comparativo del efecto de la temperatura en la actividad y selectividad en la reacción de acoplamiento C-C Mizoroki-Heck, entre iodobenceno y estireno con el complejo $[\text{Pd}_4\text{Cl}_8(\mathbf{8})_2]$, en una relación catalizador sustrato de 1:19600, se realizó un incremento en la temperatura, empezando a 90°C (TOF 726 h^{-1}), luego a 120°C (TOF 2700 h^{-1}), a 160°C (TOF, 29400 h^{-1}) y finalmente a 180°C (51130 h^{-1}), ver tabla 10.11, en donde el complejo mantiene la selectividad hacia el *trans*-estilbeno y el 1,1-difeniletano, y no se observan otros productos de reacción, además la selectividad hacia el *trans*-estilbeno se mantiene entre el 92 y 88 %, en el transcurso de las tres reacciones.

Tabla 10.10. Reacción Mizoroki-Heck de estireno con derivados del yodobenceno catalizada con el complejo $[(\text{PdCl}_2)_4(\mathbf{8})_2]$

				
Substituyente	X = NO ₂	X = H	X = OMe	X = Br
conversión (%)	100	89	76	100
Estructura de productos	select (%)	select (%)	select(%)	select (%)
	93.1	89.7	84.1	88.3
	6.7	10.3	13.4	11.6
	trazas	trazas	2.7	trazas
TON	6000	5346	4580	6000
TOF h ⁻¹ (min ⁻¹)	1716 (28.6)	1530 (25.5)	1308 (21.8)	1716 (28.6)

Condiciones de reacción: 1.794 mmol de (iodobenceno, 4-iodonitrobenceno o 4-iodoanisol), estireno (2.602 mmol), Et₃N (2.152 mmol), $[(\text{PdCl}_2)_4(\text{PzTB})_2]$ (0.299 mmol). Temperatura 120 °C, solvente DMF (10 mL), tiempo de reacción 3.5 h (210 min), relación catalizador : sustrato 1:6000. TON = mol de producto/mol Pd. TOF = TON/h (min).

Tabla 10.11. Efecto de la temperatura en la reacción de Mizoroki-heck, entre yodobenceno y estireno con el complejo $[(\text{PdCl}_2)_4(\mathbf{8})_2]$.

T °C	Tiempo (min)	Conversión PhI	TOF ($\text{min}^{-1}/\text{h}^{-1}$)	selectividad <i>trans</i> -estilbeno	Selectividad difeniletano
90	1620	93	12.1 / 726	92	8
120	435	100	45 / 2700	88	12
160	40	100	490 / 29400	92	8
180	23	100	852 / 51130	89	11

Condiciones de reacción: iodobenceno (1.794 mmol), estireno (2.602 mmol), Et_3N (2.152 mmol), $[(\text{PdCl}_2)_4(\text{PzTB})_2]$, (0.091 mmol), solvente DMF (10 mL), relación catalizador:sustrato 1:19600. Tiempo en minutos.

10.4.2.2.2. Determinación de las constantes de velocidad para la producción del *trans*-estilbeno y el 1,1-difeniletano en la reacción Mizoroki-Heck entre estireno y los yodobenceno con el complejo $[(\text{PdCl}_2)_4(\mathbf{8})_2]$

La grafica 10.6, muestra la cinética de la reacción entre el iodobenceno y estireno, con e catalizador $[(\text{PdCl}_2)_2(\mathbf{8})_2]$, en una relación catalizado sustrato 1:12000, en donde la selectividad hacia el *trans*-estilbeno, se mantiene en un 90 % en el transcurso de la reacción.

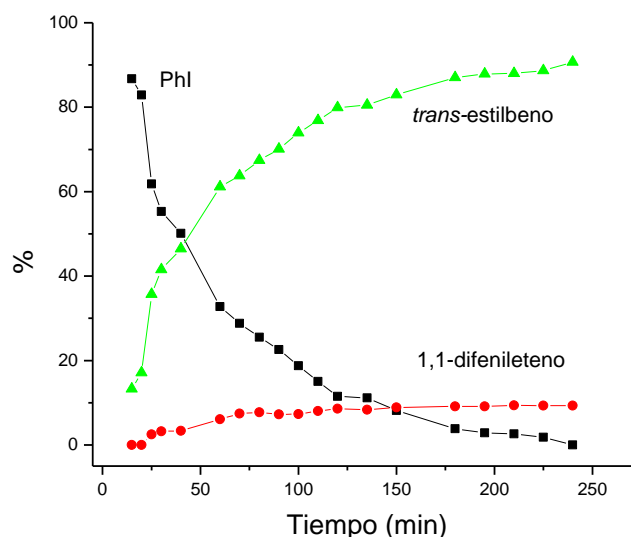
En la tabla 10.12, se muestran los datos, para la determinación de las constantes de velocidad para la formación del *trans*-estilbeno y el 1,1-difeniletano, en la reacción de acoplamiento C-C tipo Mizoroki-Heck, entre iodobenceno y estireno, utilizando el precursor catalítico $[\text{Pd}_4\text{Cl}_8(\mathbf{8})_2]$.

Tabla 10.12. Determinación de las constantes de velocidad en la reacción de acoplamiento C-C Mizoroki-heck, entre iodobenceno y estireno con el complejo $[(\text{PdCl}_2)_4(\mathbf{8})_2]$

Tiempo (min)	conversión Iodobenceno	Selectividad 1,1- difeniletano	Selectividad <i>trans</i> - estilbeno	X	$\text{Ln}[(\text{A}-\text{X})/(\text{B}-\text{X})]$
15	13,13	0	100	0,2356	-0,4251
20	17,09	0	100	0,3066	-0,4415
25	38,19	9,15	90,85	0,6851	-0,5565
30	44,72	7,22	92,78	0,8023	-0,6057
40	49,82	10,68	89,32	0,8938	-0,6508
60	67,23	9,05	90,95	1,2061	-0,8773
70	71,20	10,14	89,86	1,2773	-0,9547
80	74,50	8,73	91,27	1,3365	-1,0312
90	77,38	10,49	89,51	1,3882	-1,1100
100	81,25	9,16	90,84	1,4576	-1,2396
110	84,92	9,43	90,57	1,5234	-1,3991
120	88,51	9,05	90,95	1,5878	-1,6101
135	88,89	9,63	90,37	1,5947	-1,6375
150	91,86	9,80	90,20	1,6480	-1,8951
180	96,17	9,35	90,65	1,7253	-2,5670
195	97,17	9,94	90,06	1,7432	-2,8471
210	97,39	9,70	90,30	1,7472	-2,9247
225	98,20	9,64	90,36	1,7618	-3,2813
240	100,00	9,30	90,70	1,7940	

La ecuación global de velocidad es $f(t) = \text{Ln}[(\text{A}-\text{X})/(\text{B}-\text{X})]$, donde A, es la cantidad inicial de iodobenceno, B, la cantidad inicial de estireno y X, es la cantidad de iodobenceno convertido y t es el tiempo [24]. Para las cinéticas iniciales, esta curva es una línea recta y corresponde a la ecuación general $y = ax + b$. Donde, $a = (\text{A}-\text{B})(k + k')$ y k y k' , son las constantes de la

reacción para producir el *trans*-estilbeno y el 1,1-difeniletano, respectivamente. Puesto que es sabido que las reacciones para la producción de *trans*-estilbeno y el 1,1-difeniletano, son paralelas pero no competitivas así, que $k/k' = S$, donde $S = \text{selectividad } trans\text{-etilbeno} / \text{selectividad } 1,1\text{-difeniletano}$



Grafica 10.5. Comportamiento cinético para la reacción de acoplamiento C-C Mizoroki-Heck de iodobenceno y estireno con el complejo $[\text{Pd}_4\text{Cl}_8(\text{PzTB})_2]$. Condiciones de reacción: iodobenceno (1.794 mmol), estireno (2.6196 mmol), Et_3N (3.23 mmol), $[\text{Pd}_4\text{Cl}_8(\text{PzTB})_2]$ (0.1495 μmol), temperatura 120 °C, solvente DMF (10 mL), relación catalizador :sustrato 1:12000.

Graficando $\ln[(A-X)/(B-X)]$ Vs tiempo, se obtiene una línea recta (ver grafica 11.7), cuya ecuación es $Y = -0.1306X - 0.01239$.

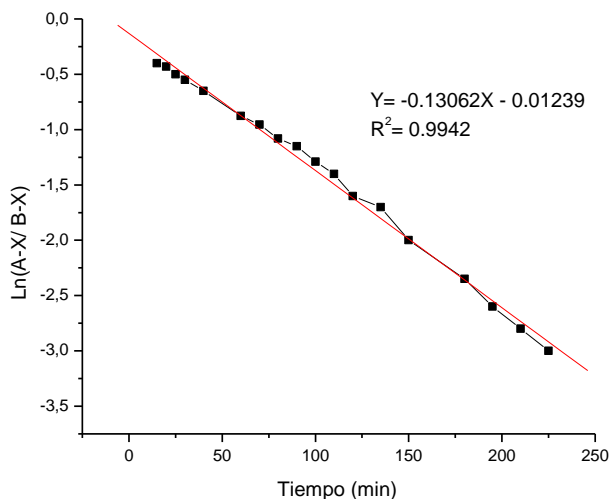
$$\begin{aligned} \text{Por lo tanto, } -0.1306 &= (A-B)(k + k') = \\ (0,001794 \text{ mol} - 0,0026196 \text{ mol})(k + k') &= \\ 158,21 &= k + k' \end{aligned}$$

y como $k / k' = 90.7 / 9.3$, entonces

$$k' = 14.71 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \text{ y } k = 143.49 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$\text{TON} = 1.794 \times 10^{-3} / 1.495 \times 10^{-7} = 12.000,$$

$$\text{TOF} = \text{TON} / \text{tiempo (h)} = 12000 / 4\text{h} = 3000 \text{ h}^{-1}$$



Grafica 10.6. $\text{Ln}[(A-X)/(B-X)]$ Vs tiempo

Los estudios catalíticos indican que el precursor catalítico es activo hacia las reacciones de acoplamiento C-C Mizoroki-heck, en donde se considera que la reacción procede *via* una especie intermedia como, la cual es generada por un proceso de disociación del complejo $[(\text{PdCl}_2)_4(\mathbf{8})_2]$, generando dos átomos de paladio químicamente equivalentes, coordinativa y electrónicamente insaturados, como se muestra en el esquema 10.22. Donde el sitio vacante de coordinación en cada átomo de paladio insaturado, puede ser ocupado por una molécula del solvente. El intermediario, sufre la reducción de los átomos de Pd(II), a Pd(0), *via* alqueno o por ayuda de la base, generando la especie catalíticamente activa $[(\text{Pd}^0)_2(\mathbf{8})]$.

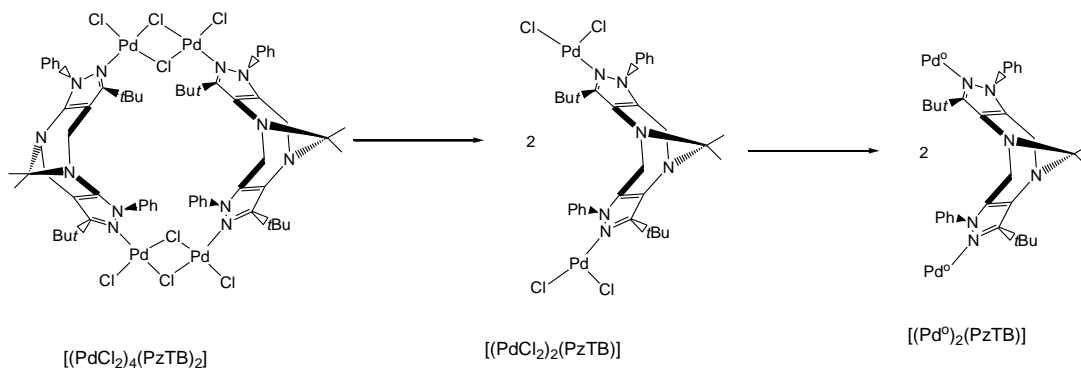


Figura 10.22. Disociación y reducción del complejo $[(\text{PdCl}_2)_4(\text{PzTB})_2]$.

La especie $[(\text{Pd}^0)_2(\mathbf{8})]$, realiza una adición oxidativa del ioduro de arilo (ArI), generando una especie $(\text{Ar})(\text{I})\text{Pd}(\mathbf{8})\text{Pd}(\text{Ar})(\text{I})$, intermediario (2) coordinativa y electrónicamente insaturada, la cual puede coordinar una molécula de solvente. paso (a), figura 10.23.

En el paso (b), el intermediario (2), se coordina con el estireno, formando un complejo π (3), sufriendo una adición *syn*, también conocida como la inserción del alqueno en el enlace Pd-Ar, para formar un inestable complejo σ , si el ataque nucleofílico es sobre el carbono terminal, (c), se genera el intermediario (4), y si la adición nucleofílica *syn*, es sobre el carbono α , (C^*), se obtiene el intermediario (4^*). El intermediario (4), sufre una rotación del enlace C-C, así, el hidrógeno β , del estireno, puede sufrir la eliminación de hidrógeno β , (paso d), con formación del complejo π (5), que luego sufre la disociación del *trans*-estilbeno y el ataque de la base, que genera la eliminación reductiva eliminando el aducto BaseH^+I , y regenerando la especie catalíticamente activa.

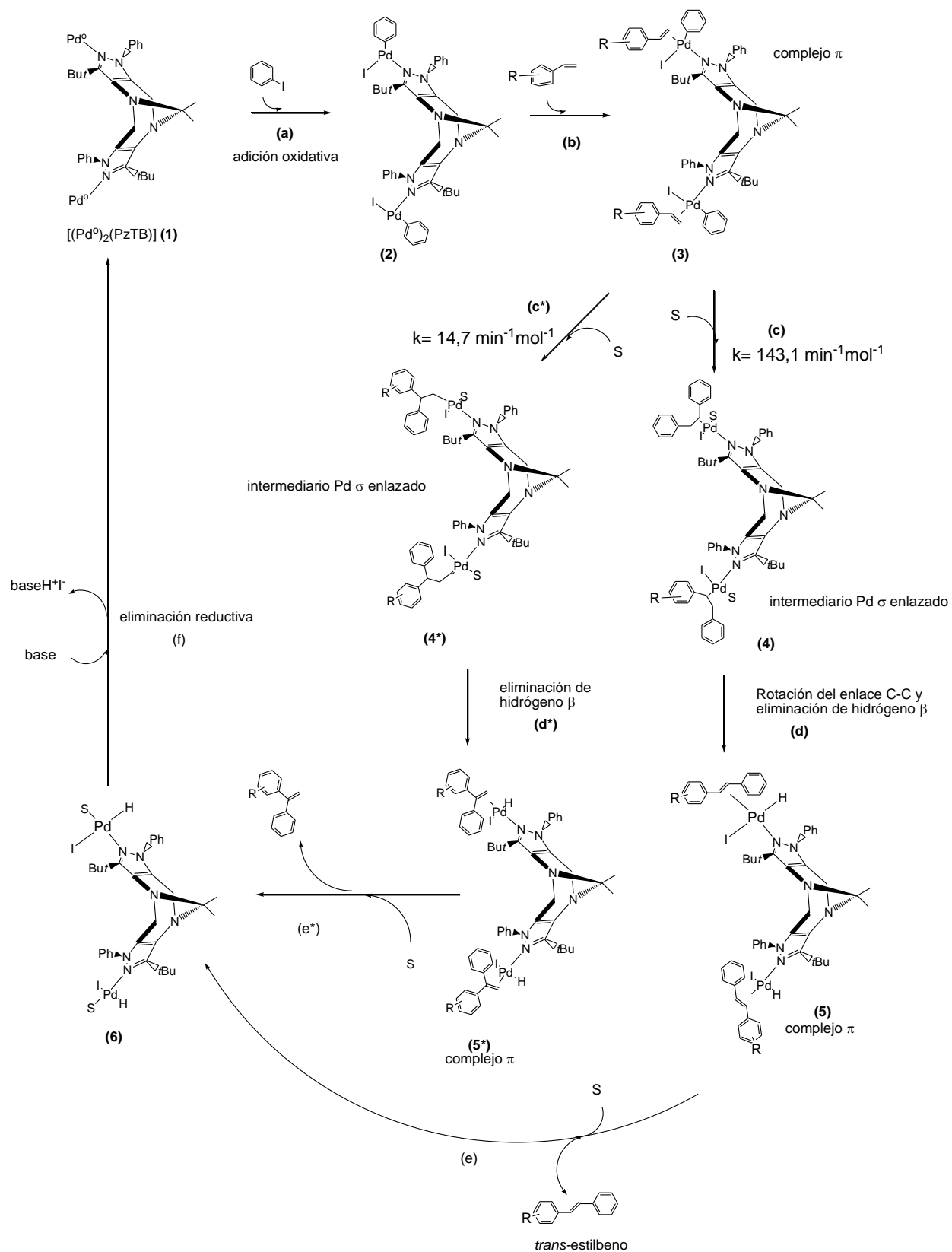


Figura 10.23. Mecanismo para la reacción Mizoroki-heck con $[(\text{PdCl}_2)_4(8)_2]$.

10.4.2.3 Reacción de acoplamiento C-C tipo Heck entre 2,3-DHF y derivados del yodobenceno.

La tabla 10.13, muestra los productos formados en la reacción tipo Heck, entre 2,3-DHF y los haluros aromáticos (yodobenceno, 4-yodoanisol y 4-yodonitrobenceno), presentan reacciones de isomerización, lo que da origen a los isómeros 2-aril-2,3-DHF y 2-aril-2,5-DHF. Se considera que la segunda reacción de acoplamiento Heck, se da sobre el 2-aril-2,3-DHF, como se explico con el complejo con la chalcona 4-piridil.

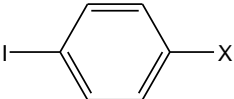
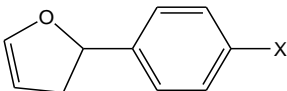
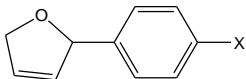
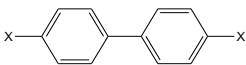
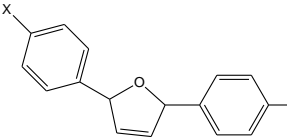
De la misma manera, que ocurrió con el complejo de paladio con la 4-piridilchalcona (**9**), el producto cinético de la reacción es 2-fenil-2,5-DHF, y el producto termodinámico es el 2-fenil-2,3-DHF

Cuando el haluro de arilo, contiene un grupo electrodonante (OMe), la selectividad hacia el 2-(4-metoxibenceno)-2,3-DHF, es mayor, que, cuando se utiliza sustituyentes atractores de densidad de carga.

10.4.2.4 Reacción de acoplamiento C-C tipo Heck entre 1-vinil-2-pirrolidona y yodobenceno con el complejo $[(\text{PdCl}_2)_4(8)_2]$.

La figura 10.24, muestra los productos de la reacción de acoplamiento C-C Mizoroki-heck, entre 1-vinil-2-pirrolidona y yodobenceno, utilizando el complejo $[(\text{PdCl}_2)_4(8)_2]$, en donde se presenta una alta actividad catalítica. Además se observa una alta selectividad (14 %), hacia el producto del doble acoplamiento.

Tabla 10.13. Reacción Mizoroki-Heck de 2,3-DHF con derivados del yodobenceno catalizada por el complejo $[\text{Pd}(\text{Cl}_2)_4(\mathbf{8})_2]$

			
Substituyente	X = NO ₂	X = H	X = OMe
conversión (%)	100	92	82
Estructura de productos	selectividad (%)	selectividad (%)	Selectividad (%)
	72.6	67.2	82.5
	21.4	25.3	17.4
	5.1	7.2	0
	trazas	trazas	trazas
TON	6000	5520	4920
TOF h ⁻¹	1200	1104	984

Condiciones de reacción: 1.794 mmol de (iodobenceno, 4-yodonitrobenceno o 4-yodoanisol), 2,3-DHF (2.602 mmol), Et₃N (2.152 mmol), $[\text{Pd}(\text{Cl}_2)_2(\mathbf{8})_2]$ (0.299 μmol). Temperatura 120 °C, solvente DMF (10 mL), tiempo de reacción 5 h, relación catalizador: sustrato 1:6000. TON = mol de producto/mol Pd. TOF = TON/h.

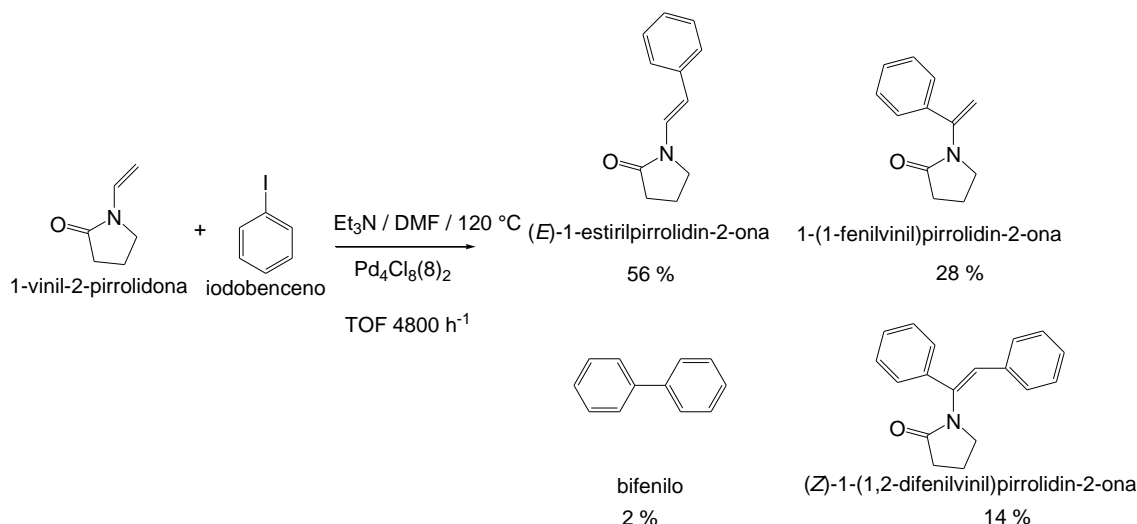


Figura 10.24. Productos de la reacción Mizoroki-heck entre 1-vinil-2-pirrolidona y yodobenceno, con el complejo $[(\text{PdCl}_2)_4(8)_2]$. Condiciones de reacción: 1-vinilpirrolidona 3.02 mmol, y yodobenceno 2.32 mmol, Et_3N 4.53 mmol, $[(\text{PdCl}_2)_4(\text{PzTB})_2]$ 0.193 μmol , relación catalizador sustrato 1:12000, tiempo de reacción 150 minutos, temperatura 120 $^\circ\text{C}$, DMF 8 mL.

10.4.2.5 Reacción de acoplamiento C-C tipo Heck entre 4-vinilpiridina y yodobenceno con el complejo $[(\text{PdCl}_2)_4(8)_2]$.

La figura 10.25, muestra los productos de la reacción de acoplamiento Mizoroki-heck, entre 4-vinilpiridina y yodobenceno, en donde el catalizador es regioselectivo hacia la formación del 4-estirilpiridina, la producción del 4-(fenilvinil)piridina, se presenta solo al final de la reacción.

El compuesto 4-estirilpiridina, se logro separar de la mezcla de reacción, y se utilizó, como ligante, en la reacción de acoplamiento C-C Mizoroki-Heck, entre 4-vinilpiridina y iodobenceno (ver figura 10.26). El compuesto se dejo reaccionar a temperatura ambiente con $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, hasta la completa coordinación del 4-estirilpiridina, (seguida por placa cromatografica), luego se procede a adicionar los reactivos para la reacción de acoplamiento C-C, entre la 4-vinilpiridina y iodobenceno. En donde la especie catalíticamente activa es regioselectiva a la formación del 4-estirilpiridina, además el catalizador es muy activo,

realizando la conversión total en 2 horas de reacción, bajo las mismas condiciones que el catalizador con el derivado pirazólico de la base de Tröger.

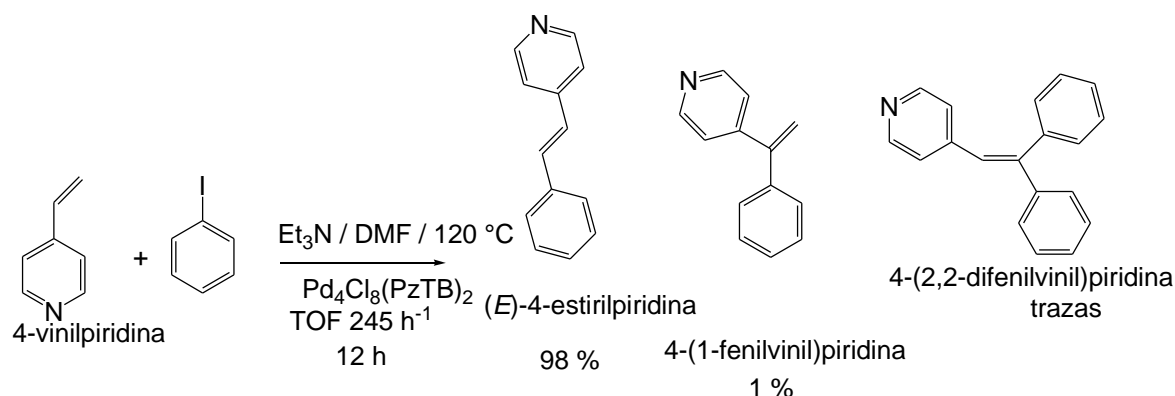


Figura 10.25. Productos de la reacción Mizoroki-heck entre 4-vinilpiridina y iodobenceno, con el complejo $[(\text{PdCl}_2)_4(8)_2]$. Condiciones de reacción: 4-vinilpiridina 3.02 mmol, iodobenceno 2.32 mmol, Et_3N 4.53 mmol, $[(\text{PdCl}_2)_4(\text{PzTB})_2]$ 0.786 μmol , relación catalizador sustrato 1:2950, tiempo de reacción 12 horas, temperatura 120 °C, DMF 8 mL.

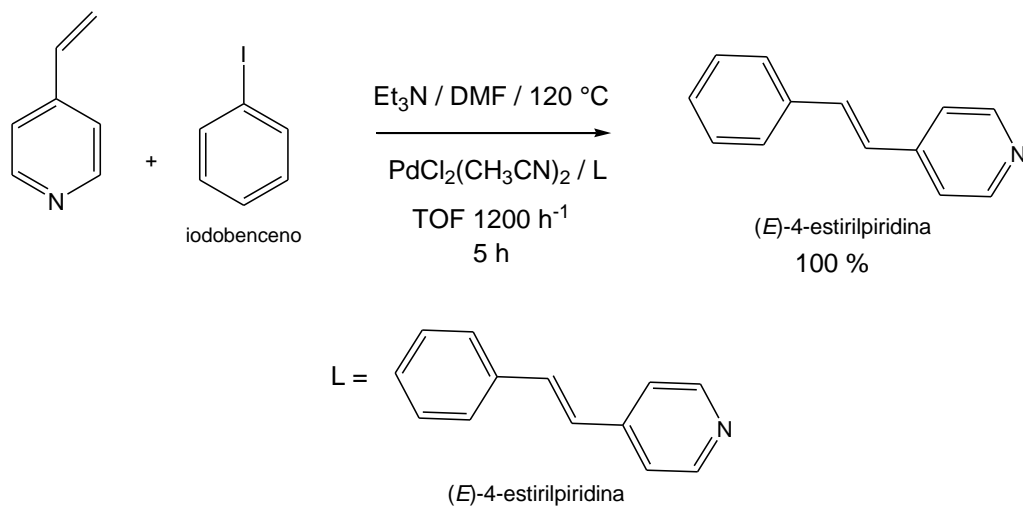


Figura 10.26. Productos de la reacción Mizoroki-heck entre 4-vinilpiridina y iodobenceno, Condiciones de reacción: 4-vinilpiridina 3.02 mmol, iodobenceno 2.32 mmol, Et_3N 4.53 mmol, $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ 0.386 μmol (0.786 μmol), 4-estirilpiridina 1.158 μmol (2.358 μmol) relación catalizador sustrato 1:6000 (1:2950), tiempo de reacción 5 horas, TOF 1200 h^{-1} , (2 horas, TOF 1475 h^{-1}), temperatura 120 °C, DMF 8 mL.

10.4.2.6 Reacción de acoplamiento C-C Sonogashira de fenilacetileno y iodobenceno con el complejo $[(\text{PdCl}_2)_4(\mathbf{8})_2]$.

En la figura 10.27, se presenta las condiciones de reacción y los productos de reacción del acoplamiento C-C Sonogashira, entre iodobenceno y fenilacetileno, utilizando el complejo $[(\text{PdCl}_2)_4(\mathbf{8})_2]$, sin la adición de CuI, ni atmósfera de nitrógeno, mostrando que el complejo es altamente, activo y selectivo.

El complejo $[(\text{PdCl}_2)_4(\mathbf{8})_2]$, además de generar el difenilacetileno, produce el *trans*-estilbeno, el cual puede darse por la utilización de los protones liberados en la eliminación reductiva.

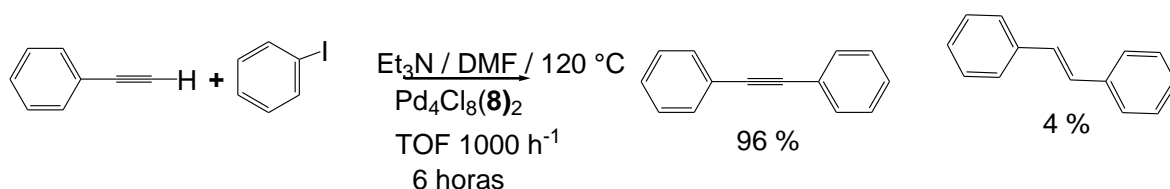


Figura 10.27. Productos de la reacción de acoplamiento C-C Sonogashira, entre fenilacetileno con iodobenceno con el complejo $[(\text{PdCl}_2)_4(\mathbf{8})_2]$. Condiciones de reacción: $[(\text{PdCl}_2)_4(\mathbf{8})_2]$ (0.61 μmol), fenilacetileno 0.2 mL (1.82 mmol), iodobenceno 0.135 mL (1.21 mmol), relación catalizador sustrato 1:6000, trietilamina 3 ml, iodobenceno, temperatura 120°C , DMF 5 mL.

10.5. CONCLUSIONES

Los estudios catalíticos en las reacciones de acoplamiento C-C Mizoroki-Heck, con los complejos del tipo $[\text{PdCl}_2(\text{N-het})]_2$, donde los *N*-het son chalconas e indolinonas, indican que los ligantes son buenos donores de densidad electrónica, lo que favorece una rápida adición oxidativa del harulo de arilo, además los efectos estéricos favorecen la selectividad hacia el *trans*-estilbeno. Por ejemplo con el ligante 2-piridilindolinona, se obtiene un 100% de *trans*-estilbeno.

Al realizar estudios del efecto de la temperatura, se tiene, que al aumentar la temperatura de la reacción, aumentó la actividad del sistema catalítico, y la selectividad hacia el *trans*-estilbeno se mantuvo en un 90 %, indicando que la especie catalíticamente activa, no se degrada a altas temperaturas, así al realizar la reacción de acoplamiento C-C a 180 °C de 1,4-diclorobenceno, la especie catalíticamente activa realiza una rápida conversión y la selectividad hacia el producto derivado del *trans*-estilbeno se mantiene.

Los complejos de paladio con los ligantes chalconas y indolinonas, presentaron una actividad más alta que los complejos de paladio con los ligantes pirazol y derivado pirazólico de la base de Tröger.

Los complejos fueron activos hacia la reacción de acoplamiento C-C Mizoroki-Heck de 2,3-dihidrofurano y yodobenceno, mostrando que en los inicios de la reacción se produce principalmente el 2-fenil-2,5-dihidrofurano y posteriormente, la selectividad hacia el 2-fenil-2,3-dihidrofurano es mayor, indicando que el producto cinético de la reacción es el 2-fenil-2,5-dihidrofurano y el producto termodinámico el 2-fenil-2,3-dihidrofurano.

El catalizador de paladio con el derivado pirazólico de la base de Tröger, fue muy activo hacia la reacción de acoplamiento tipo Sonogashira, además la reacción se realizó en ausencia de ioduro de cobre(I).

BIBLIOGRAFIA

- [1]. I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov. *Chem. Rev.*, 100, (2000), 3009-3066.
- [2]. (a) A. Roy, F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* 123, (2001), 1232-1233; (b) R. F. Heck, *Org. React.*, 27, (1982), 345-390, (c) G. T. Crisp, *Chem. Soc. Rev.*, 27, (1998), 427-436. (d) I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov, *Chem. Rev.*, 100, (2000), 3009-3066
- [3]. (a) J. K. Stille, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 25, (1986), 508-524; (b) V. Farina, V. Krishnamurthy, W. J. Scott, *Org. React.*, 50, (1997), 1-652
- [4] A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 41, (2002), 4176-211
- [5]. P. W. N. M. van Leeuwen, *Homogeneous Catalysis, Understanding the Art*, Kluwer Academic Publisher, 2004, 304.

- [6]. J-Q. Yu, E. J. Corey, *Org. Lett.*, 4, (2002), 2727-2730
- [7]. (a) D. Dolphin, T.G. Taylor, L.Y. Xie. *Acc. Chem. Res.* 30, (1997), 251; (b) D. Ostovic, T. C. Bruice, *Acc. Chem. Res.* 25, (1992), 314; (c) J.T Groves, R. Quinn, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, (1985), 5790.
- [8]. (a) C.S. Consorti, F.R. Flores, J.Dupont, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, (2005) 12054–65; (b) R. Narayanan, M.A. El-Sayed, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, (2005), 8340–7.
- [9] (a) D. R. Anton, R.H. Crabtree, *Organometallics*, 2, (1983), 855-859; (b) J.A. Widegren, R.G. Finke, *J. Mol. Catal. A* 198, (2003), 317-341.
- [10] M. Oestreich, in: M. Oestreich (Ed.), *The Mizoroki–Heck Reaction*, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, United Kingdom, 2009.
- [11] R.F. Heck, J.P. Jr. Nolley, *J. Org. Chem.* 37, (1972), 2320–2322.
- [12] R.F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, (1969), 6707–14.
- [13] Tsuji, J. *Organic Synthesis with Palladium Compounds*, Springer-Verlag, Berlin, (1980), pp. 16–7; (b) Tsuji, J. *Palladium Reagents in Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester. (1995) 44.
- [14] J.P. Collman, L.S. Hegedus, J.R. Norton, R.G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, 1987, p. 725.
- [15] (a) W. Cabri, I. Candini, *Acc. Chem. Res.*, 28, (1995), 2-7. (b) F. Ozawa, Y. Kobatake, T. Hayashi, *Tetrahedron Lett.* 34, (1993), 2505.
- [16] (a) F. Ozawa, A. Kubo, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* 113, (1991), 1417. (b) Heck, R. F. *Palladium Reagents in Organic Synthesis*; Academic Press: London, 1985; (c) T.-L., Au-Yeung, A. S.C. Chan, *Coord. Chem. Rev.*, 248, (2004), 2151–2164.
- [17] (a) M. Shibasaki, M.V. Erasmus, T. Ohshima, *Adv. Synth. Catal.* 346 (2004) 1533; (b) F. Ozawa, A. Kubo, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 1417; (c) F. Ozawa, A. Kubo, Y. Matsumoto, T. Hayashi, *Organometallics* 12 (1993) 4188; (d) D. W. Dodd, H. E. Toews, F. S. Carneiro, M. C. Jennings, N. D. Jones, *Inorganica Chimica Acta*, 359, (2006), 2850–2858
- [18] H. A. Dieck, R. F. Heck, *J. Organomet. Chem.* 93, (1975), 259-263.
- [19] J. C. Hierso, A. Fihri, R. Amardeil, P. Meunier, H. Doucet, M. Santelli, *Tetrahedron* 61 (2005) 9759.

- [20] F. Cuenú, R. Abonia, A. Bolaños, A. Cabrera, *J. Organomet. Chem.* 696 (2011) 1834-1839
- [21] (a) P.Foley, R. Di-Cosimo, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* 102, (1980), 6713
- [22] Widegren, J. A.; Finke, R. G. *J. Mol. Catal. A*, 198, (2003), 317.
- [23] (a) V.P. Böhm, W.A. Herrmann, *Chem. Eur. J.* 7 (2001) 4191-4197; (b) C. Amatore, A. Jutand, *Acc. Chem. Res.* 33, (2000) 314-321.
- [24] (a) H. Lauron, J. M. Mallet, H. Mestdagh, G. Ville, *J. Chem. Ed.* 65 ,(1988), 632; (b) C. Gozzi, N. Bouzidi, *J. Chem. Edu.* 85, (2008), 1126-1128.
- [25] J.C. van Miltenburg, J.A. Bouwstra, *J. Chem. Thermodyn.* 16, (1984), 61-65.
- [26] F. Bergmann, D. Schapiro, *J. Org. Chem.* 12, (1947), 57-66.
- [27] L.-T. Chu, P.-C. Yu, B.-J. Wu, Y.-C. Liao, C.-H. Chow, *Heterocycles* 71, (2007), 165-173.

11. PERSPECTIVAS

Una de las perspectivas hacia el futuro es la continuación del estudio de la síntesis de derivados pirazólicos de la diazocina, con la utilización de derivados del 2-piridincarboxaldehído, además ampliandola, con la utilización de 4-piridilcarboxaldehído y la coordinación de estos compuesto a metales de transición, tales como níquel, paladio, rutenio, cobalto, rodio entre otros. Posteriormente para ser utilizados en diferentes reacciones catalíticas como hidrógenación, carbonilaciones, aminaciones entre otras.

Puesto que los complejos de paladio presentaron una alta actividad catalítica hacia las reacciones de acoplamiento Mizoroki-Heck y Sonogashira, se utilizaran en la síntesis de nuevos compuestos orgánicos, tales como derivados bromados de la diazocina, bases de Tröger entre otros.

Debido a su alta actividad catalítica los complejos de paladio con los ligantes chalcona, indolinona, pirazol y el derivado pirazólico de la base de Tröger, en reacciones de acoplamiento C-C Mizoroki-Heck, serán evaluados en otras reacciones catalíticas, tales como carbonilación, aminación y amidocarbonilación entre otras.

Puesto que, los compuestos con el ligante pirazol y la base de troger, presentaron actividad hacia la reacción de Sonogashira, además sin la adición de CuI, se plantea ampliar los estudios en las reacciones de Sonogashira.

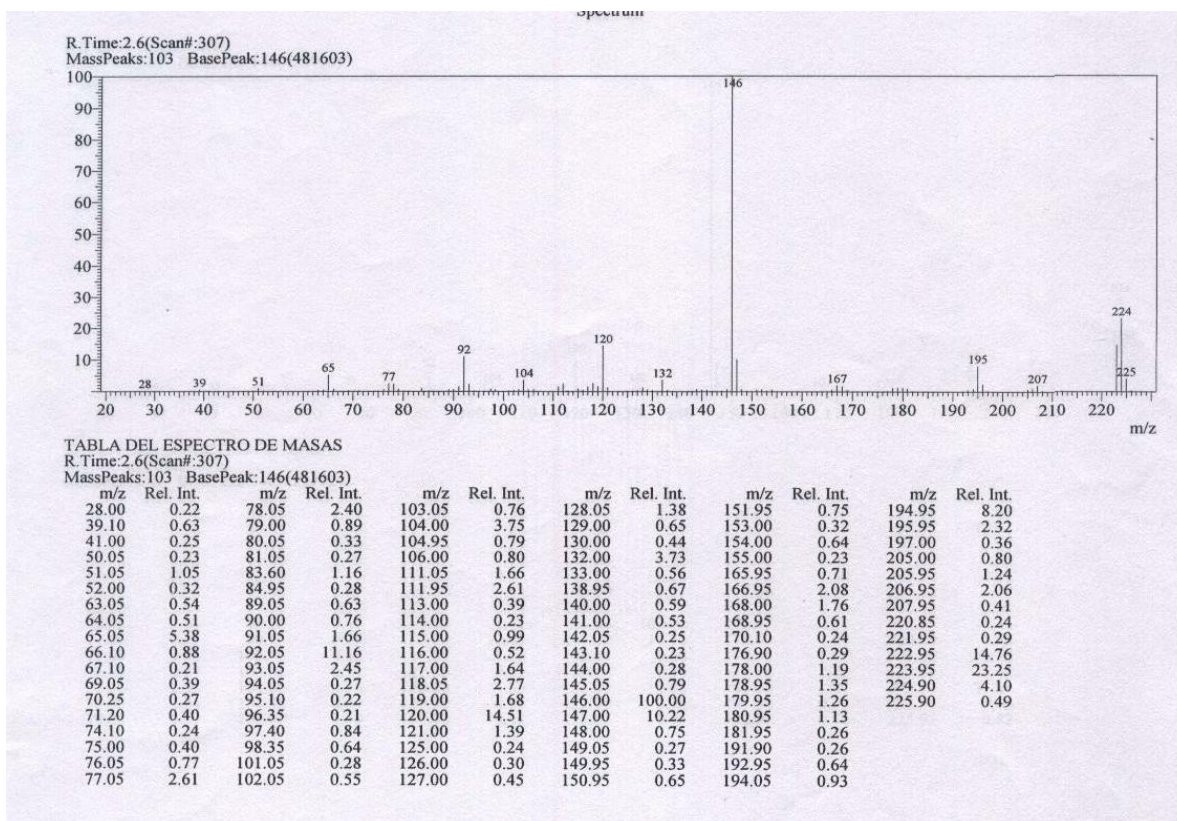
Para determinar el mecanismo de reacción de los complejos de paladio en las reacciones de acoplamiento C-C, tipo Heck y Sonogashira, se plantea realizar estudios cinéticos tendientes a determinar su mecanismo de reacción.

ANEXOS

ANEXO 1

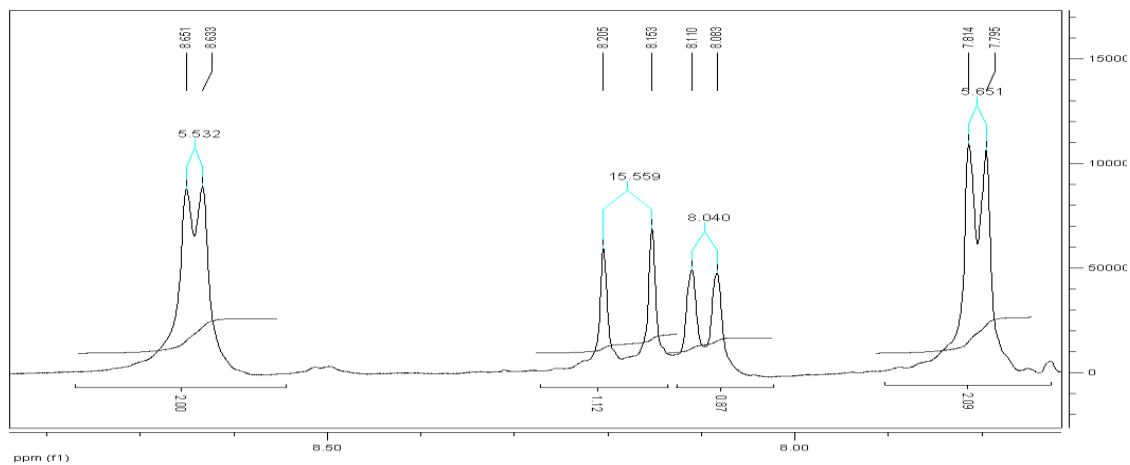
Espectros del compuesto (9)

Síntesis de 1-(2-aminofenil)-3-(piridin-4-il)prop-2-en-1-ona

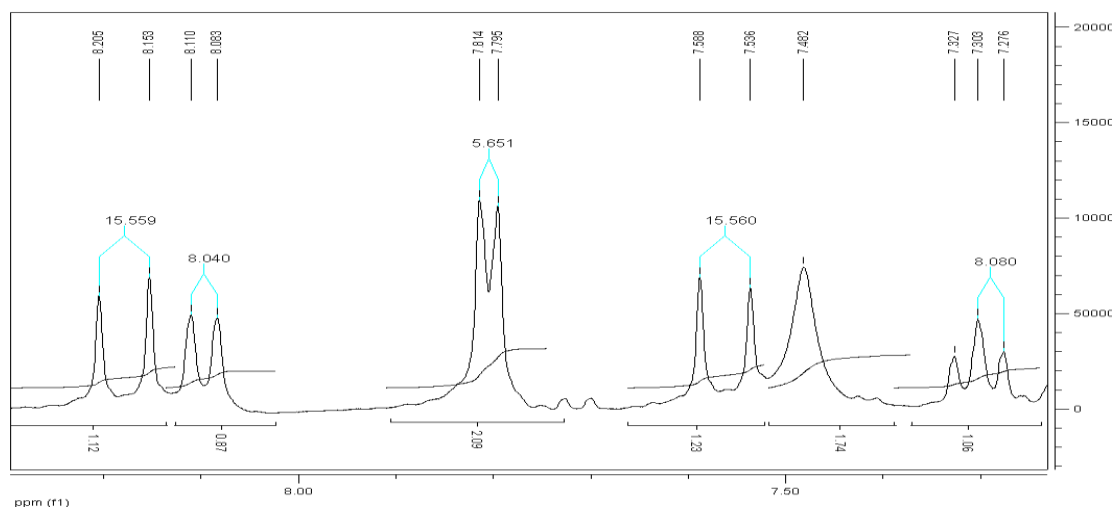


Espectro de masas del compuesto (9)

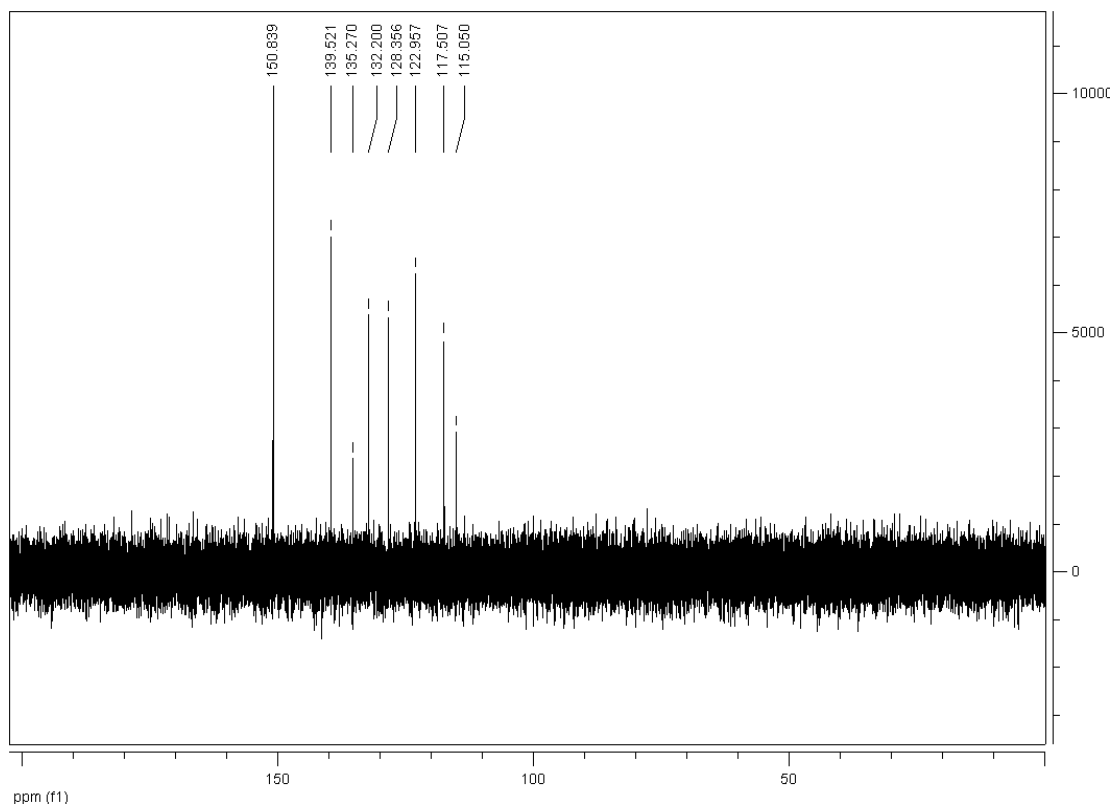




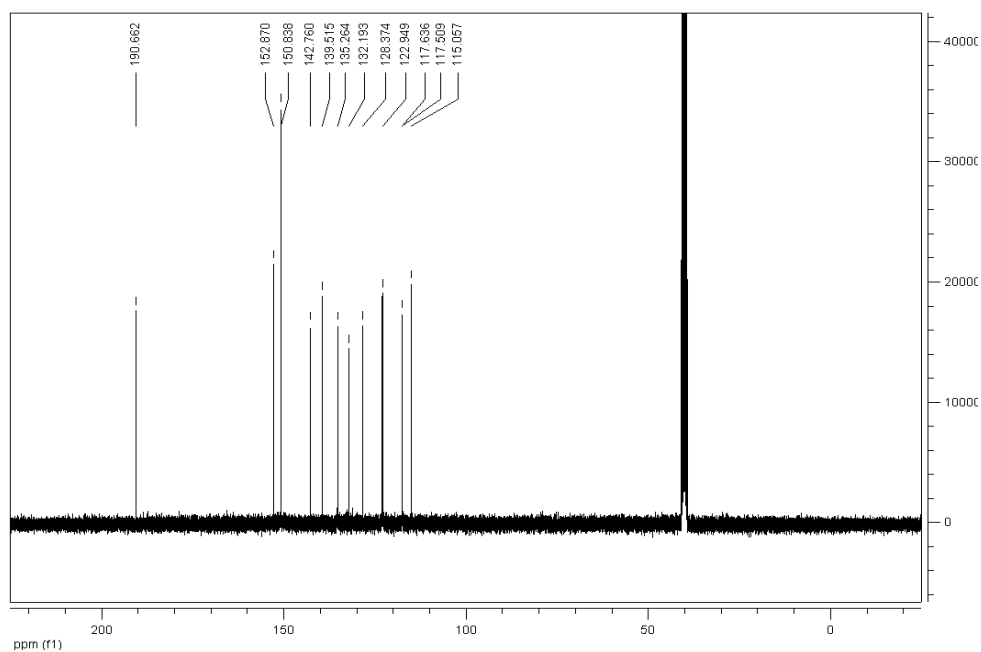
Espectro de RMN¹H del compuesto (9), en DMSO-*d*₆.



Espectro de RMN¹H del compuesto (9), en DMSO-*d*₆.



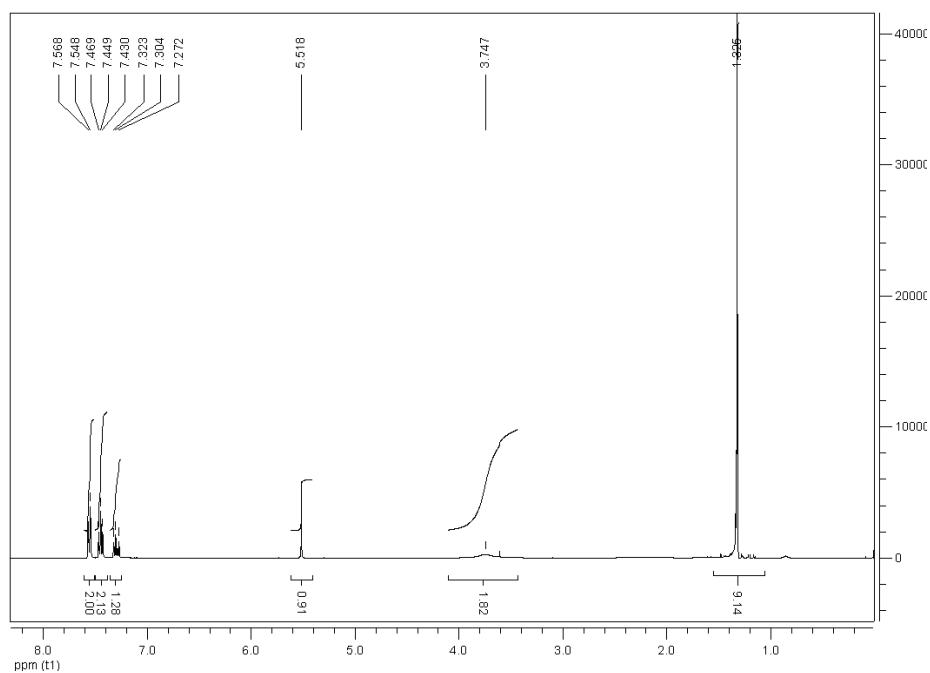
Espectro DEPT del compuesto (9), en DMSO- d_6 .



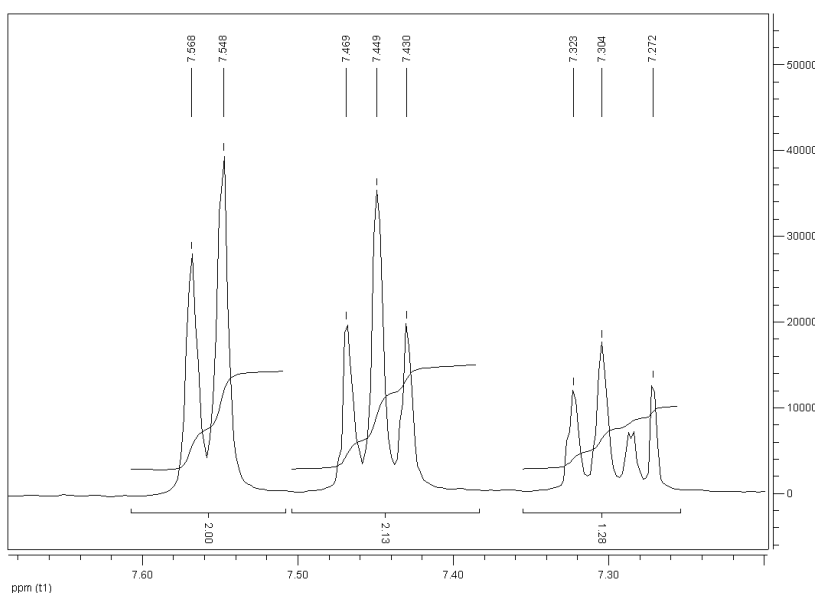
RMN ^{13}C del compuesto (9)

ANEXO 2

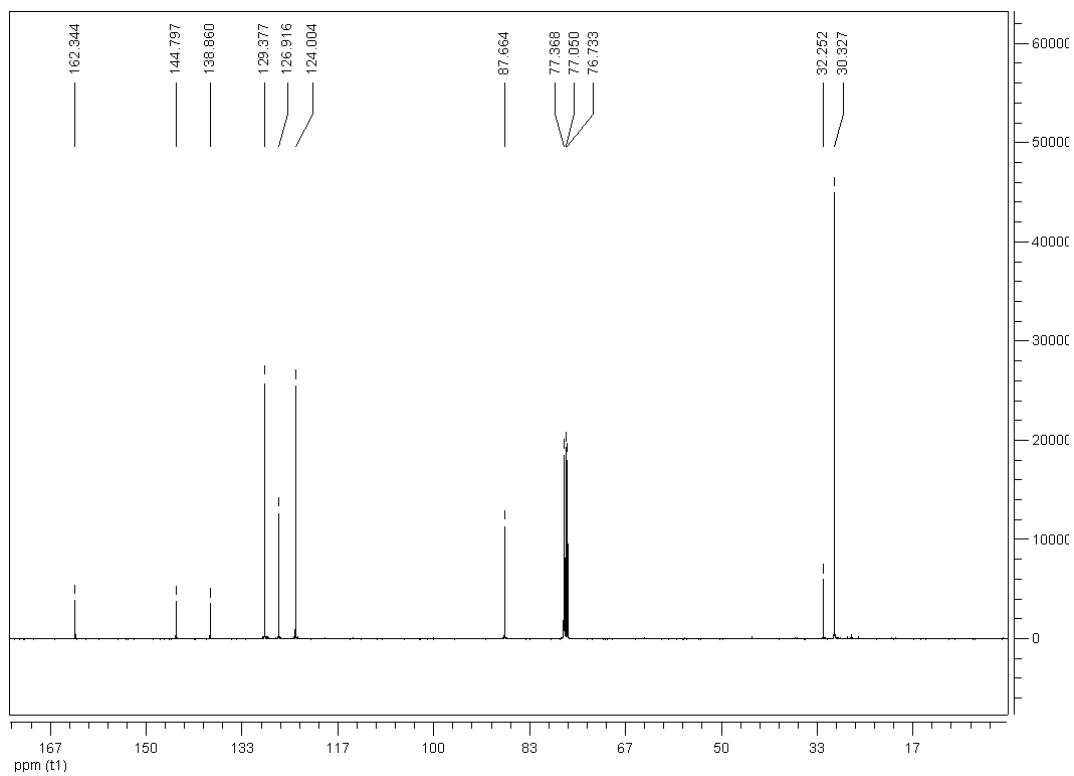
Espectros del compuesto (7)



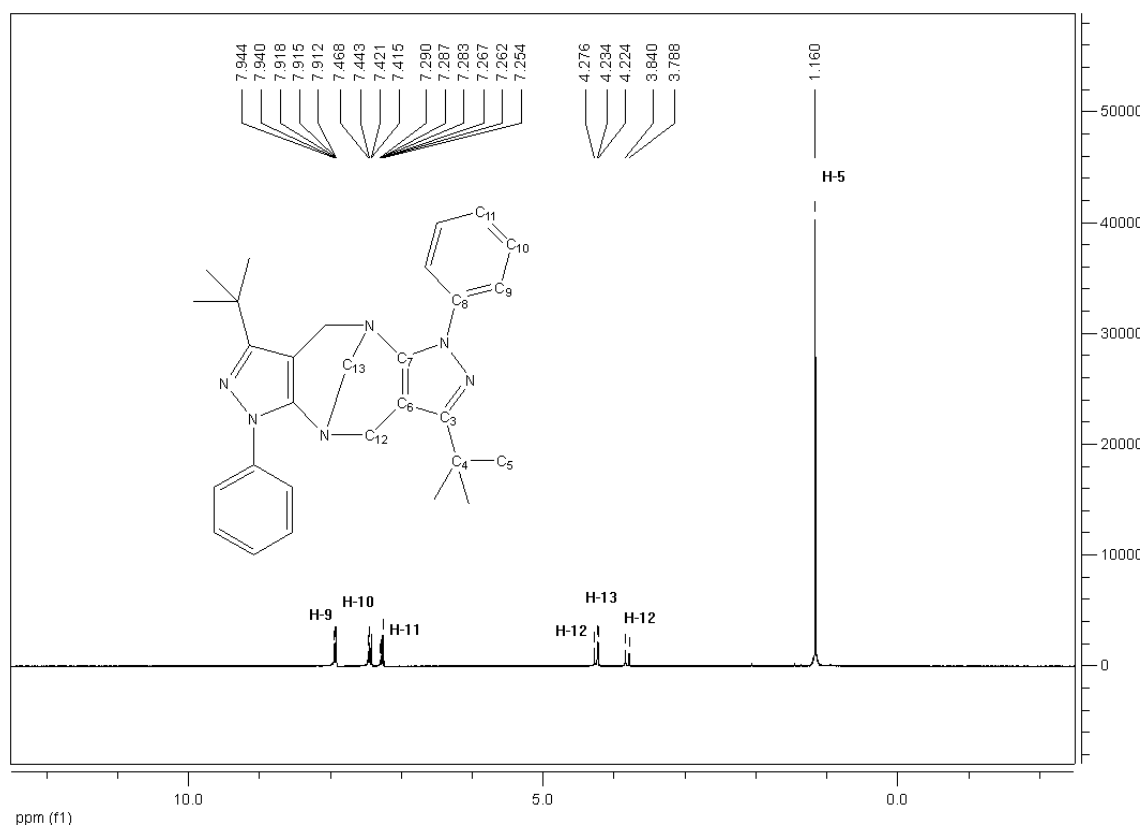
. Espectro RMN ^1H del compuesto (7), solvente CDCl_3



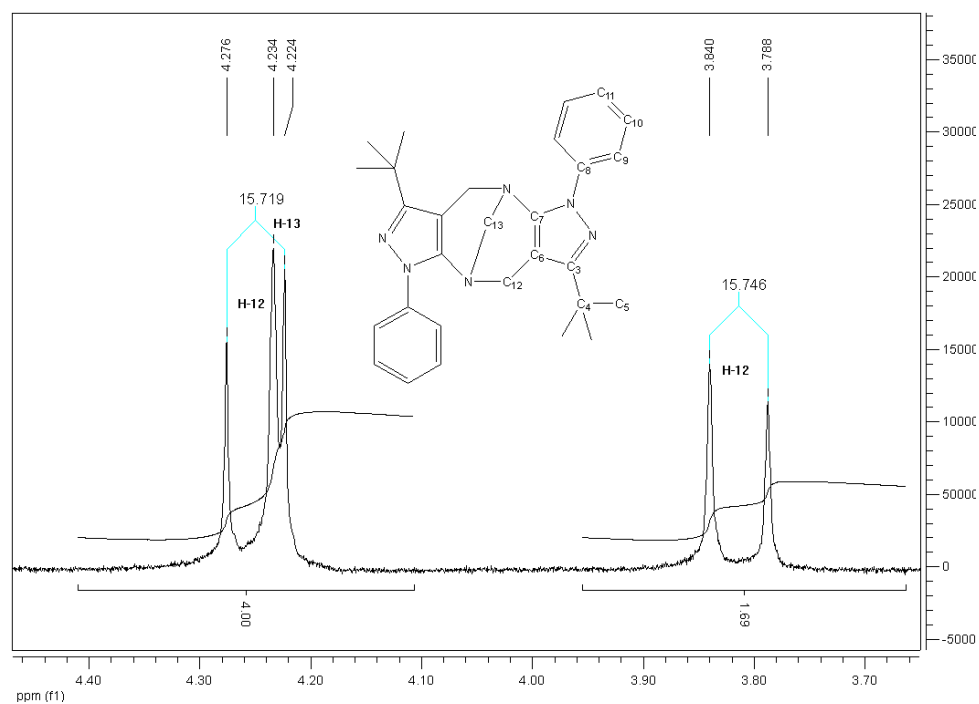
Ampliación Espectro RMN ^1H del compuesto (7), solvente CDCl_3



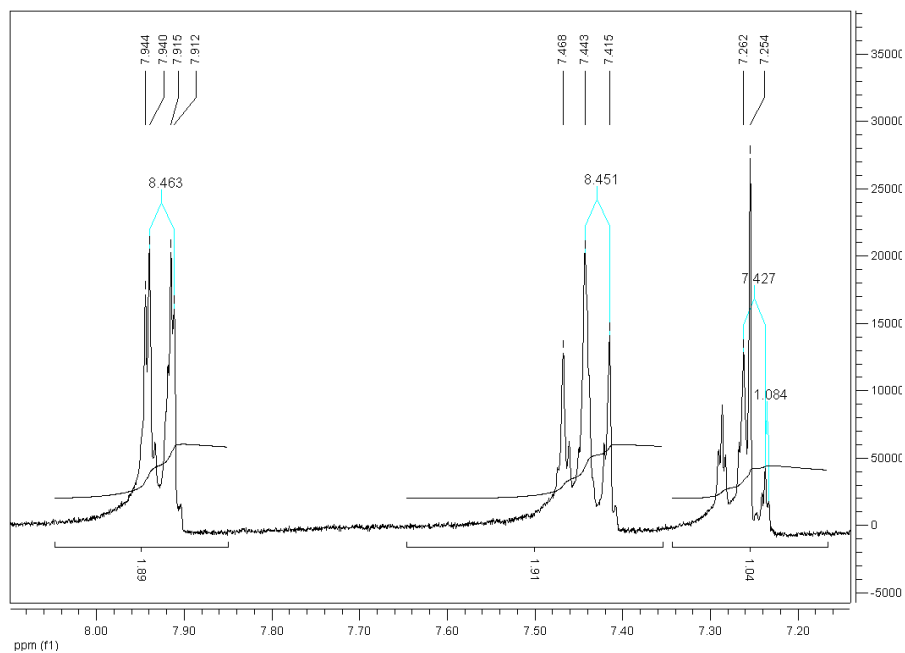
Espectro RMN ¹³C del compuesto (**7**), solvente CDCl₃



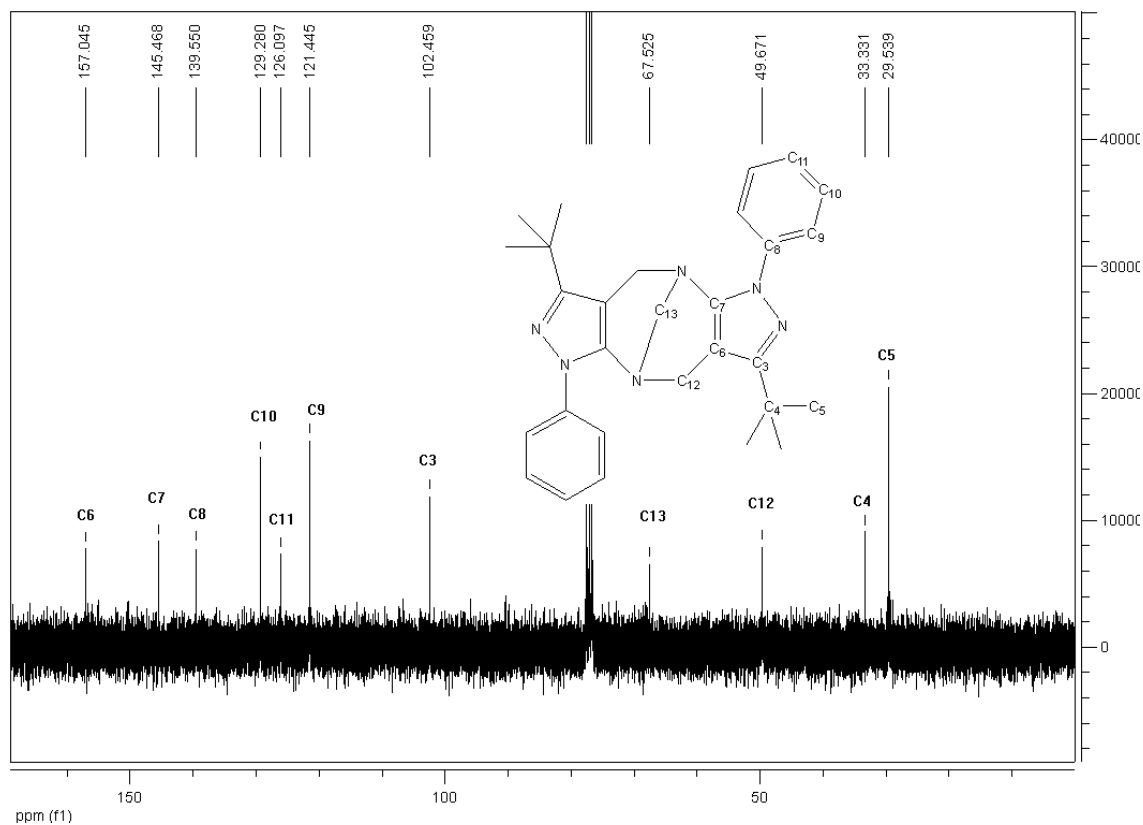
. Espectro RMN ^1H del compuesto (8), solvente CDCl_3



Ampliación espectro RMN ^1H del compuesto (8), solvente CDCl_3



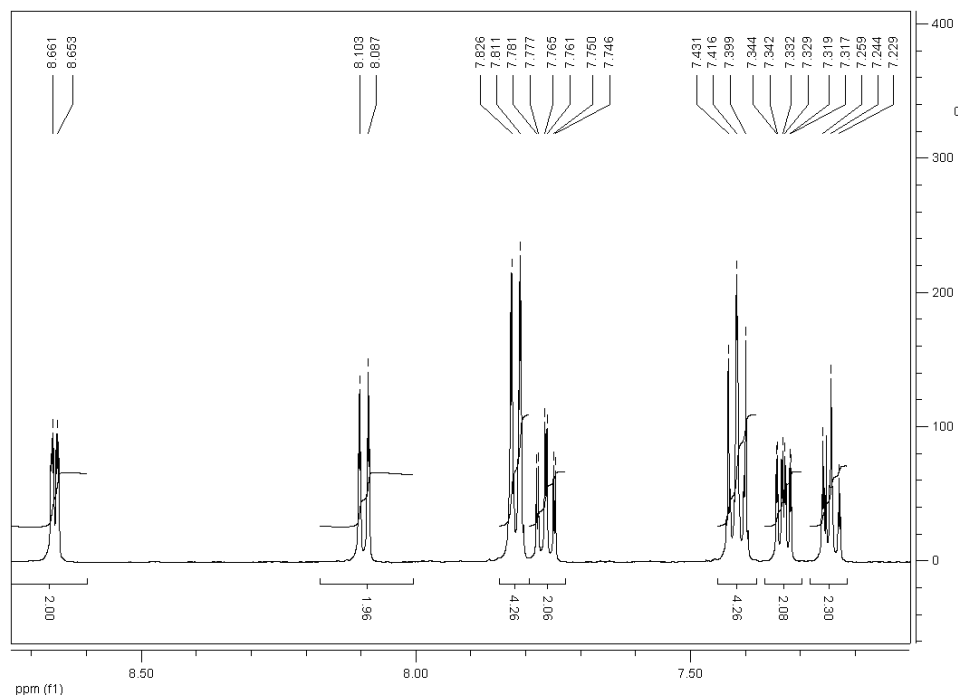
Ampliación espectro RMN ¹H del compuesto (8), solvente CDCl₃



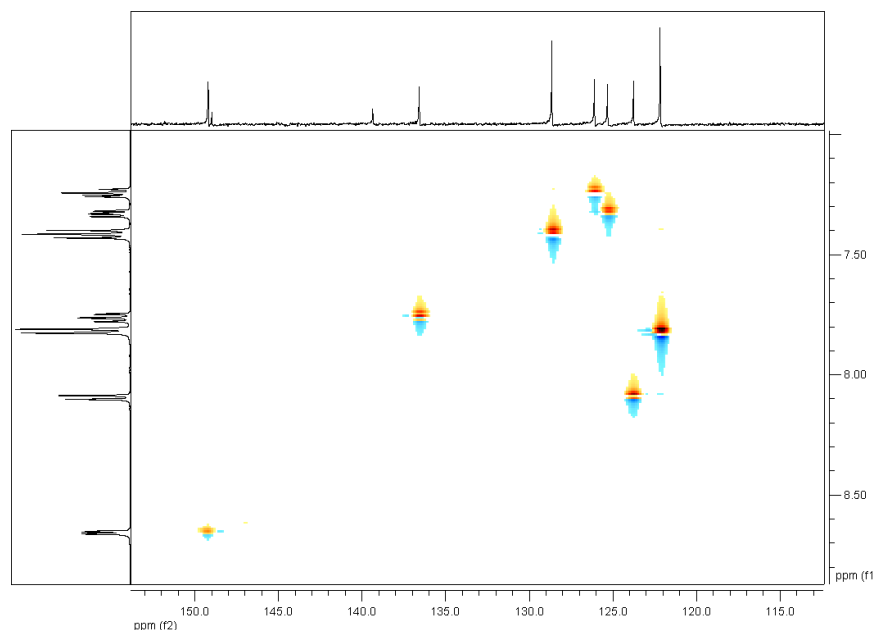
Espectro RMN ¹³C del compuesto (8), solvente CDCl₃

ANEXO 3

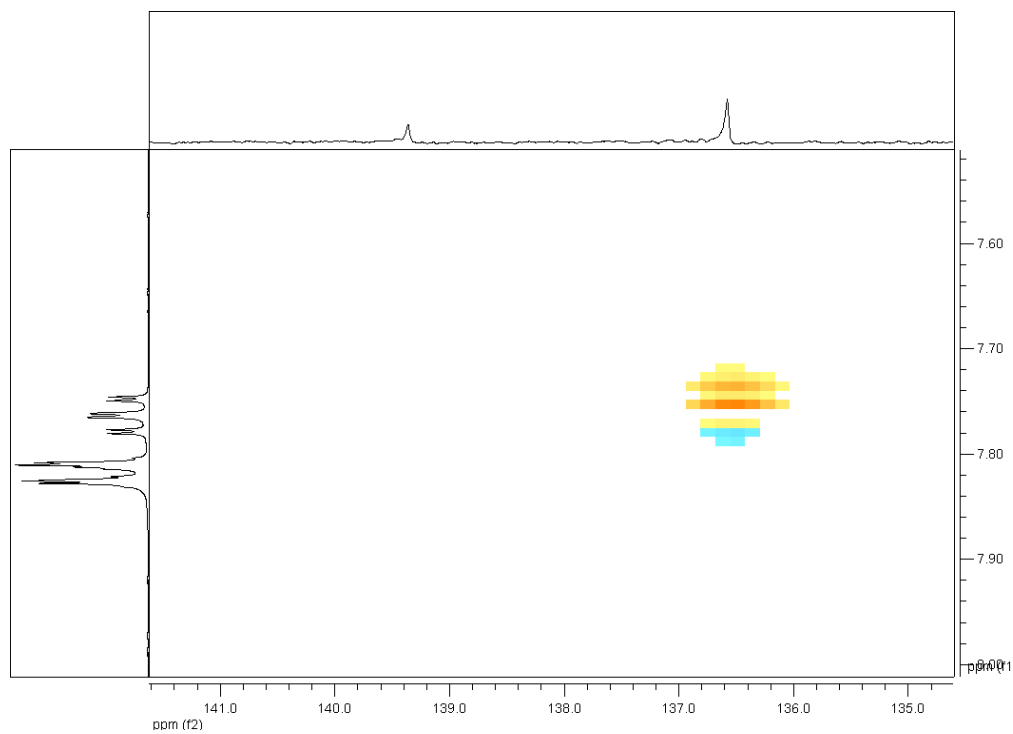
Espectros del compuesto (20)



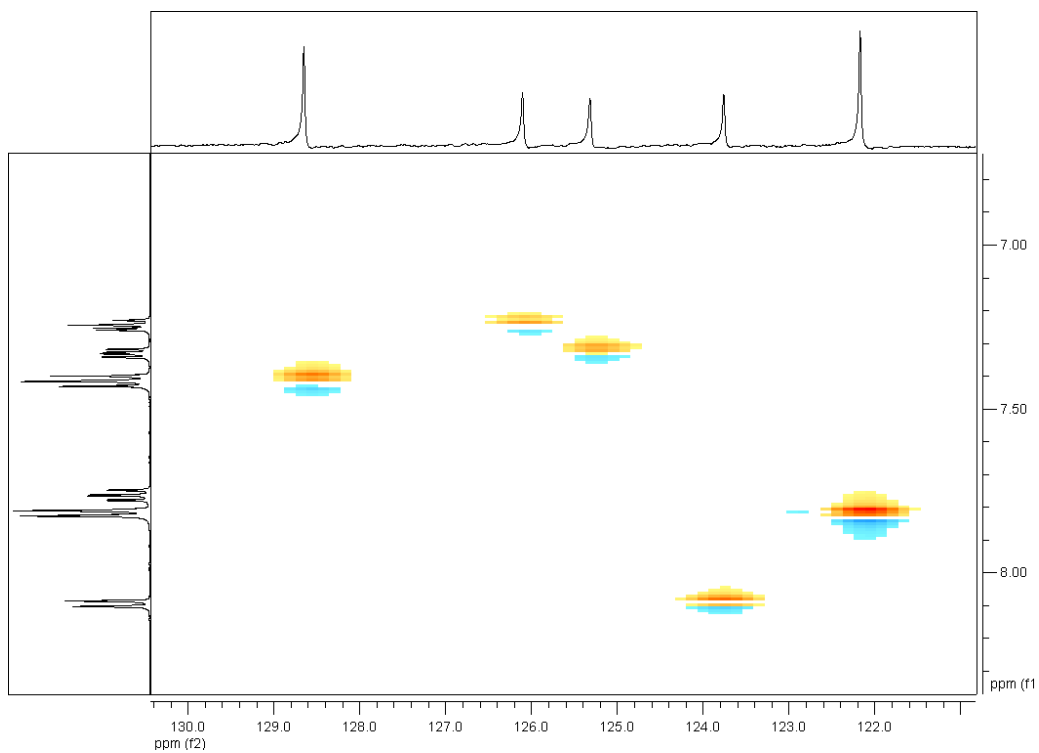
Ampliación del espectro RMN ^1H del compuesto (20), solvente CDCl_3



Ampliación del espectro HSQC del compuesto (20), solvente CDCl_3



Ampliación del espectro HSQC del compuesto (**20**), solvente CDCl₃



Ampliación del espectro HSQC del compuesto (**20**), solvente CDCl₃

Datos cristalográficos del compuesto (20)

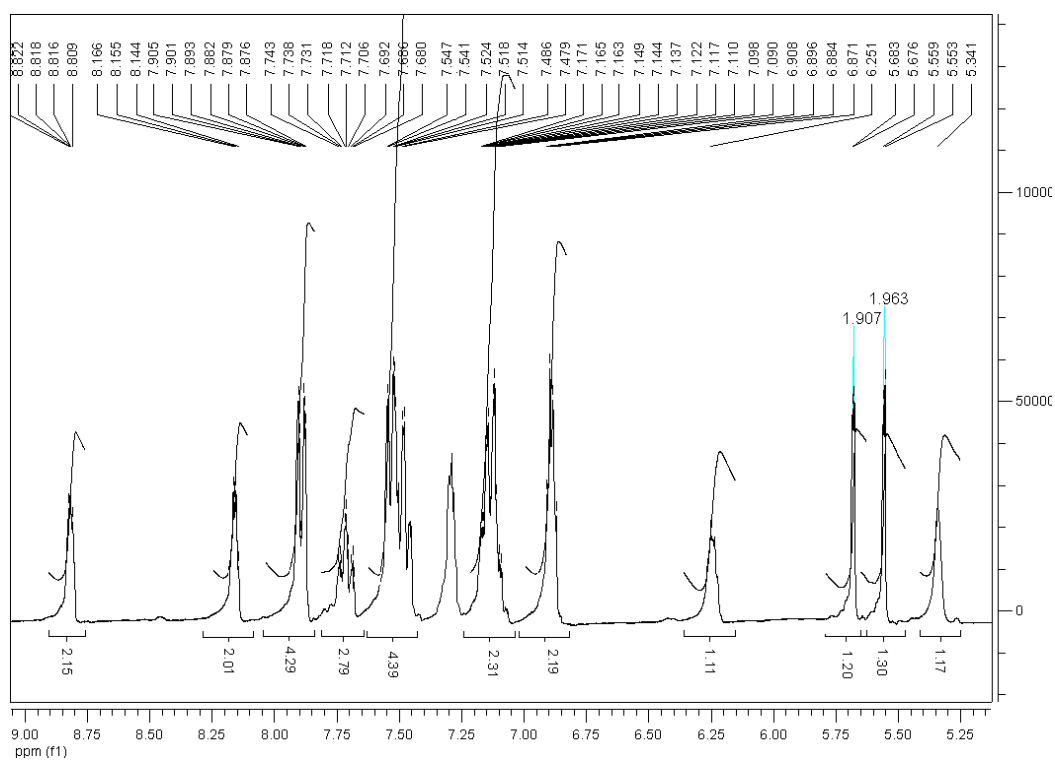
Sample code	286COA09
Project Title	PZOLALPY1
Empirical formula	C ₃₈ H ₃₆ N ₈
Formula weight	604.75
Temperature	298(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P -1
Unit cell dimensions	a = 11.8094(15) Å α = 103.307(2)°. b = 12.2702(16) Å β = 98.098(2)°. c = 13.9611(18) Å γ = 117.713(2)°.
Volume	1669.1(4) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.203 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.074 mm ⁻¹
F(000)	640
Crystal size / shape / color	0.30 x 0.20 x 0.20 mm / Prism/ Yellow
Theta range for data collection	1.57 to 25.38°.
Diffractometer used /Scan Mode	Bruker Smart APEX AXS CCD area detector/ omega scans
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -14 ≤ k ≤ 14, -16 ≤ l ≤ 16
Reflections collected	13891
Independent reflections	6103 [R(int) = 0.0399]
Completeness to theta = 25.38°	99.5 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6103 / 96 / 446
Goodness-of-fit on F ²	0.896
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0438, wR2 = 0.1016
R indices (all data)	R1 = 0.0715, wR2 = 0.1117
Largest diff. peak and hole	0.171 and -0.156 e.Å ⁻³
Solved by	Simon Hernandez-Ortega
Tertbutyl group is disordered and was modeled in two positions and refined anisotropically.	

Ángulos de enlace y distancias de enlace (Å°) del compuesto (**20**)

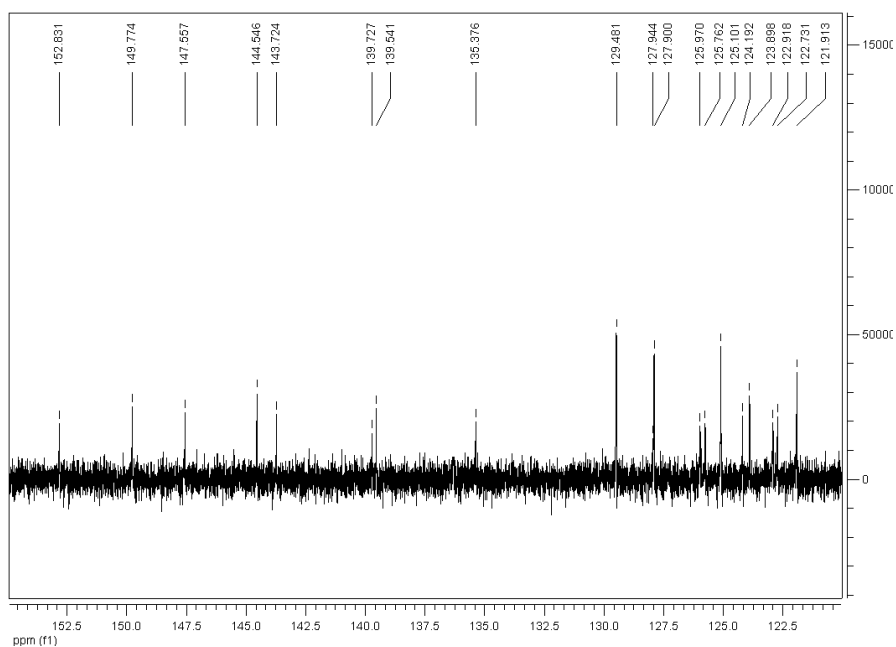
N(1)-C(5)	1.3560(19)	C(21)-C(22)	1.361(3)
N(1)-N(2)	1.3731(18)	C(22)-C(23)	1.392(3)
N(1)-C(6)	1.4300(19)	N(24)-C(28)	1.3599(19)
N(2)-C(3)	1.3277(19)	N(24)-N(25)	1.3748(17)
C(3)-C(4)	1.420(2)	N(24)-C(29)	1.422(2)
C(3)-C(12)	1.519(2)	N(25)-C(26)	1.325(2)
C(4)-C(5)	1.368(2)	C(26)-C(27)	1.422(2)
C(4)-C(40)	1.482(2)	C(26)-C(35)	1.518(2)
C(5)-N(16)	1.404(2)	C(27)-C(28)	1.367(2)
C(6)-C(7)	1.364(2)	C(28)-N(39)	1.4007(19)
C(6)-C(11)	1.370(2)	C(29)-C(34)	1.374(2)
C(7)-C(8)	1.381(2)	C(29)-C(30)	1.375(3)
C(8)-C(9)	1.360(3)	C(30)-C(31)	1.384(3)
C(9)-C(10)	1.351(3)	C(31)-C(32)	1.360(3)
C(10)-C(11)	1.382(3)	C(32)-C(33)	1.372(3)
C(12)-C(13)	1.512(3)	C(33)-C(34)	1.383(3)
C(12)-C(15)	1.513(3)	C(35)-C(38)	1.523(3)
C(12)-C(14A)	1.527(6)	C(35)-C(37)	1.523(3)
C(12)-C(13A)	1.533(7)	C(35)-C(36)	1.525(3)
C(12)-C(14)	1.533(3)	N(39)-C(40)	1.2863(19)
C(12)-C(15A)	1.562(7)	C(40)-C(41)	1.489(2)
N(16)-C(17)	1.2881(19)	C(41)-N(42)	1.340(2)
C(17)-C(27)	1.475(2)	C(41)-C(46)	1.373(2)
C(17)-C(18)	1.487(2)	N(42)-C(43)	1.335(2)
C(18)-N(19)	1.333(2)	C(43)-C(44)	1.370(2)
C(18)-C(23)	1.366(2)	C(44)-C(45)	1.359(2)
N(19)-C(20)	1.329(3)	C(45)-C(46)	1.380(2)
C(20)-C(21)	1.351(3)		
C(5)-N(1)-N(2)	110.61(13)	C(4)-C(3)-C(12)	129.61(14)
C(5)-N(1)-C(6)	129.93(14)	C(5)-C(4)-C(3)	105.12(14)
N(2)-N(1)-C(6)	119.39(13)	C(5)-C(4)-C(40)	123.18(15)
C(3)-N(2)-N(1)	105.85(13)	C(3)-C(4)-C(40)	131.60(15)
N(2)-C(3)-C(4)	110.51(14)	N(1)-C(5)-C(4)	107.79(14)
N(2)-C(3)-C(12)	119.80(14)	N(1)-C(5)-N(16)	122.73(14)

ANEXO 4

Espectros de los compuestos (21) y (22)



Espectro de ¹H RMN del compuesto (21)



Espectro de RMN¹³C de (21). Solvente CDCl₃.

Datos cristalográficos para el compuesto (21).

Identification code	018COA10 (Solved by: R. A. Toscano)
Empirical formula	C ₃₈ H ₄₀ N ₈
Formula weight	608.78
Temperature	298(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ /c
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 10.836(4) Å $\alpha = 90^\circ$ <i>b</i> = 13.346(4) Å $\beta = 100.093(5)^\circ$ <i>c</i> = 23.706(8) Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	3375.1(19) Å ³
<i>Z</i>	4
Density (calculated)	1.198 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.073 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	1296
Crystal size / color / shape	0.338 x 0.238 x 0.086 mm / colorless / block
Theta range for data collection	1.76 to 25.45°
Index ranges	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -28 ≤ <i>l</i> ≤ 28
Reflections collected	25186
Independent reflections	6173 [<i>R</i> (int) = 0.0778]
Completeness to theta = 25.45°	98.9 %
Measurement device	Bruker Smart Apex CCD diffractometer
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9968 and 0.9743
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	6173 / 54 / 446
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.016
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0592, <i>wR</i> 2 = 0.1341
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.1095, <i>wR</i> 2 = 0.1562

Distancia de enlace [\AA] y ángulos de enlace [$^\circ$] para el compuesto (**21**).

N(1)-C(8)	1.369(3)	C(34)-C(35)	1.372(4)
N(1)-N(2)	1.382(3)	C(35)-C(36)	1.379(4)
N(1)-C(10)	1.416(3)	C(37)-C(39)	1.524(4)
N(2)-C(3)	1.325(3)	C(37)-C(40)	1.529(4)
C(3)-C(9)	1.414(3)	C(37)-C(38)	1.538(4)
C(3)-C(16)	1.515(4)	N(41)-C(42)	1.333(3)
C(4)-N(5)	1.495(3)	N(41)-C(46)	1.343(3)
C(4)-C(9)	1.510(3)	C(42)-C(43)	1.377(3)
C(4)-C(21)	1.519(3)	C(43)-C(44)	1.375(3)
N(5)-C(28)	1.412(3)	C(44)-C(45)	1.370(4)
N(5)-C(6)	1.484(3)	C(45)-C(46)	1.365(4)
C(6)-N(7)	1.455(3)	C(8)-N(1)-N(2)	109.3(2)
C(6)-C(42)	1.506(3)	C(8)-N(1)-C(10)	132.4(2)
N(7)-C(8)	1.397(3)	N(2)-N(1)-C(10)	117.8(2)
C(8)-C(9)	1.368(3)	C(3)-N(2)-N(1)	106.4(2)
C(10)-C(11)	1.382(4)	N(2)-C(3)-C(9)	110.9(2)
C(10)-C(15)	1.385(4)	N(2)-C(3)-C(16)	118.5(2)
C(11)-C(12)	1.379(4)	C(9)-C(3)-C(16)	130.5(3)
C(12)-C(13)	1.358(4)	N(5)-C(4)-C(9)	109.3(2)
C(13)-C(14)	1.380(5)	N(5)-C(4)-C(21)	107.8(2)
C(14)-C(15)	1.369(4)	C(9)-C(4)-C(21)	116.7(2)
C(16)-C(17B)	1.446(8)	C(28)-N(5)-C(6)	114.7(2)
C(16)-C(18)	1.500(7)	C(28)-N(5)-C(4)	112.7(2)
C(16)-C(19B)	1.500(10)	C(6)-N(5)-C(4)	111.3(2)
C(16)-C(19)	1.510(7)	N(7)-C(6)-N(5)	115.0(2)
C(16)-C(18B)	1.599(8)	N(7)-C(6)-C(42)	110.7(2)
C(16)-C(17)	1.603(6)	N(5)-C(6)-C(42)	109.8(2)
C(29)-C(30)	1.398(3)	C(8)-N(7)-C(6)	111.1(2)
C(30)-C(37)	1.516(4)	C(9)-C(8)-N(1)	108.3(2)
C(31)-C(36)	1.375(3)	C(9)-C(8)-N(7)	126.1(2)
C(31)-C(32)	1.375(4)	N(1)-C(8)-N(7)	125.5(2)
C(32)-C(33)	1.376(4)	C(8)-C(9)-C(3)	105.0(2)
C(33)-C(34)	1.368(4)	C(8)-C(9)-C(4)	121.3(2)
		C(3)-C(9)-C(4)	133.4(2)
		C(11)-C(10)-C(15)	118.1(3)

Datos cristalográficos para el compuesto (22).

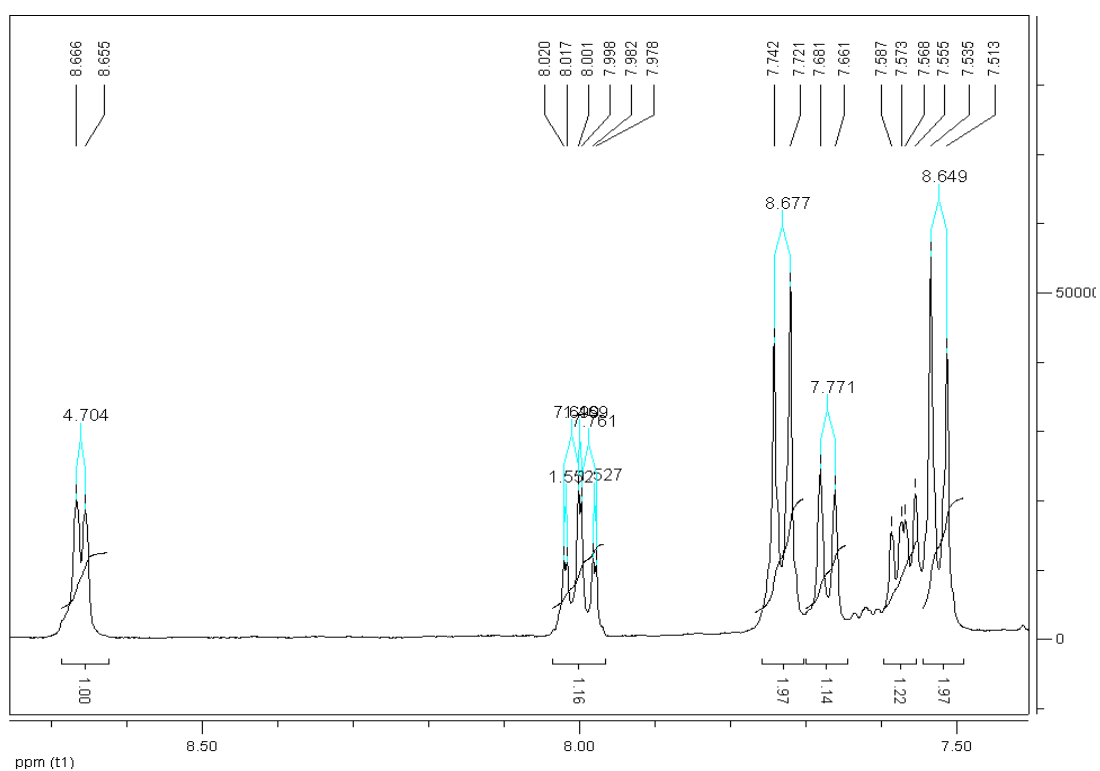
Empirical formula	$C_{38} H_{40} N_8$	
Formula weight	608.78	
Temperature	298(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 10.8383(13) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 13.3813(16) Å	$\beta = 100.068(2)^\circ$.
	c = 23.732(3) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	3388.9(7) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.193 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.073 mm ⁻¹	
F(000)	1296	
Crystal size / shape / color	0.25 x 0.24 x 0.13 mm / Prism/ Yellow	
Theta range for data collection	1.74 to 25.45°.	
Diffractometer used /Scan Mode	Bruker Smart APEX AXS CCD area detector/ omega scans	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -16 ≤ k ≤ 16, -28 ≤ l ≤ 28	
Reflections collected	27597	
Independent reflections	6226 [R(int) = 0.0958]	
Completeness to theta = 25.45°	99.4 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6226 / 103 / 449	
Goodness-of-fit on F ²	0.840	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0589, wR2 = 0.1144	
R indices (all data)	R1 = 0.1578, wR2 = 0.1380	
Largest diff. peak and hole	0.514 and -0.126 e.Å ⁻³	
Solved by	Simon Hernandez-Ortega	

Distancia de enlace [Å] y ángulos de enlace [°] para el compuesto (**22**).

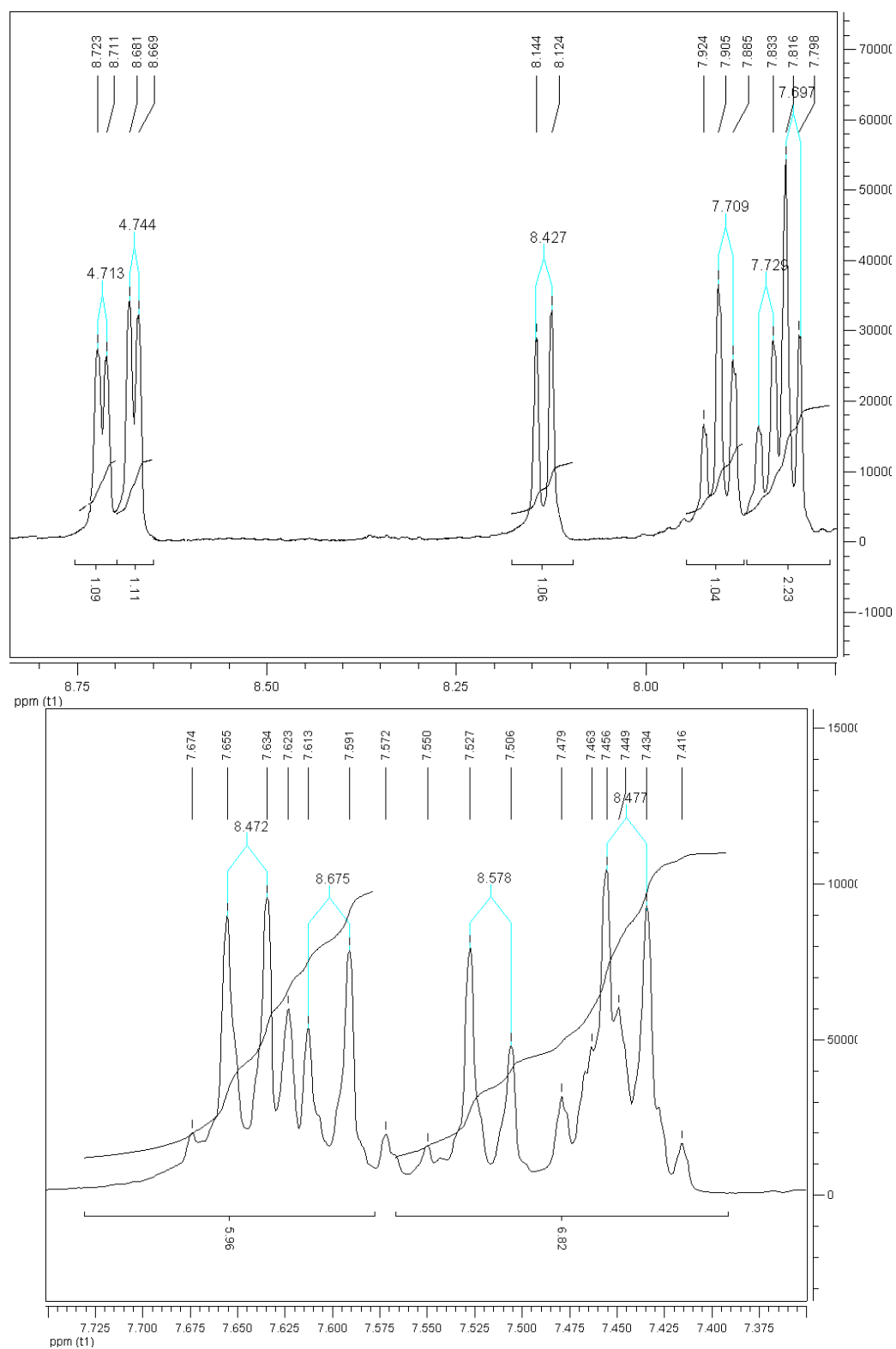
N(1)-C(5)	1.354(3)	C(21)-C(23A)	1.464(8)
N(1)-N(2)	1.398(3)	C(21)-C(22)	1.489(8)
N(1)-C(15)	1.420(4)	C(21)-C(24)	1.514(7)
N(2)-C(3)	1.317(4)	C(21)-C(22A)	1.526(9)
C(3)-C(4)	1.403(4)	C(21)-C(24A)	1.597(8)
C(3)-C(21)	1.499(4)	C(21)-C(23)	1.600(7)
C(4)-C(5)	1.373(4)	C(25)-C(26)	1.375(4)
C(4)-C(9)	1.519(4)	C(25)-C(30)	1.376(4)
C(5)-N(6)	1.404(4)	C(26)-C(27)	1.376(4)
N(6)-C(7)	1.458(3)	C(27)-C(28)	1.368(5)
C(7)-N(8)	1.480(3)	C(28)-C(29)	1.363(5)
C(7)-C(35)	1.510(4)	C(29)-C(30)	1.381(4)
N(8)-C(14)	1.419(3)	C(31)-C(34)	1.515(4)
N(8)-C(9)	1.498(3)	C(31)-C(33)	1.524(4)
C(9)-C(41)	1.520(4)	C(31)-C(32)	1.537(4)
N(10)-N(11)	1.371(3)	C(35)-N(36)	1.334(3)
N(10)-C(14)	1.374(3)	C(35)-C(40)	1.375(4)
N(10)-C(25)	1.428(4)	N(36)-C(37)	1.342(4)
N(11)-C(12)	1.327(3)	C(37)-C(38)	1.372(4)
C(12)-C(13)	1.401(4)	C(38)-C(39)	1.365(4)
C(12)-C(31)	1.516(4)	C(39)-C(40)	1.374(4)
C(13)-C(14)	1.362(4)	C(41)-N(42)	1.336(4)
C(15)-C(20)	1.390(4)	C(41)-C(46)	1.371(4)
C(15)-C(16)	1.391(4)	N(42)-C(43)	1.346(4)
C(16)-C(17)	1.380(4)	C(43)-C(44)	1.374(5)
C(17)-C(18)	1.347(5)	C(44)-C(45)	1.337(5)
C(18)-C(19)	1.390(5)	C(45)-C(46)	1.379(4)
C(19)-C(20)	1.365(5)		
C(5)-N(1)-N(2)	109.2(3)	C(4)-C(3)-C(21)	131.1(3)
C(5)-N(1)-C(15)	132.4(3)	C(5)-C(4)-C(3)	105.6(3)
N(2)-N(1)-C(15)	117.9(3)	C(5)-C(4)-C(9)	120.6(3)
C(3)-N(2)-N(1)	106.3(3)	C(3)-C(4)-C(9)	133.3(3)
N(2)-C(3)-C(4)	110.7(3)	N(1)-C(5)-C(4)	108.1(3)
N(2)-C(3)-C(21)	118.0(3)	N(1)-C(5)-N(6)	125.9(3)

ANEXO 5

Espectros de los compuestos (**24**) y (**25**)



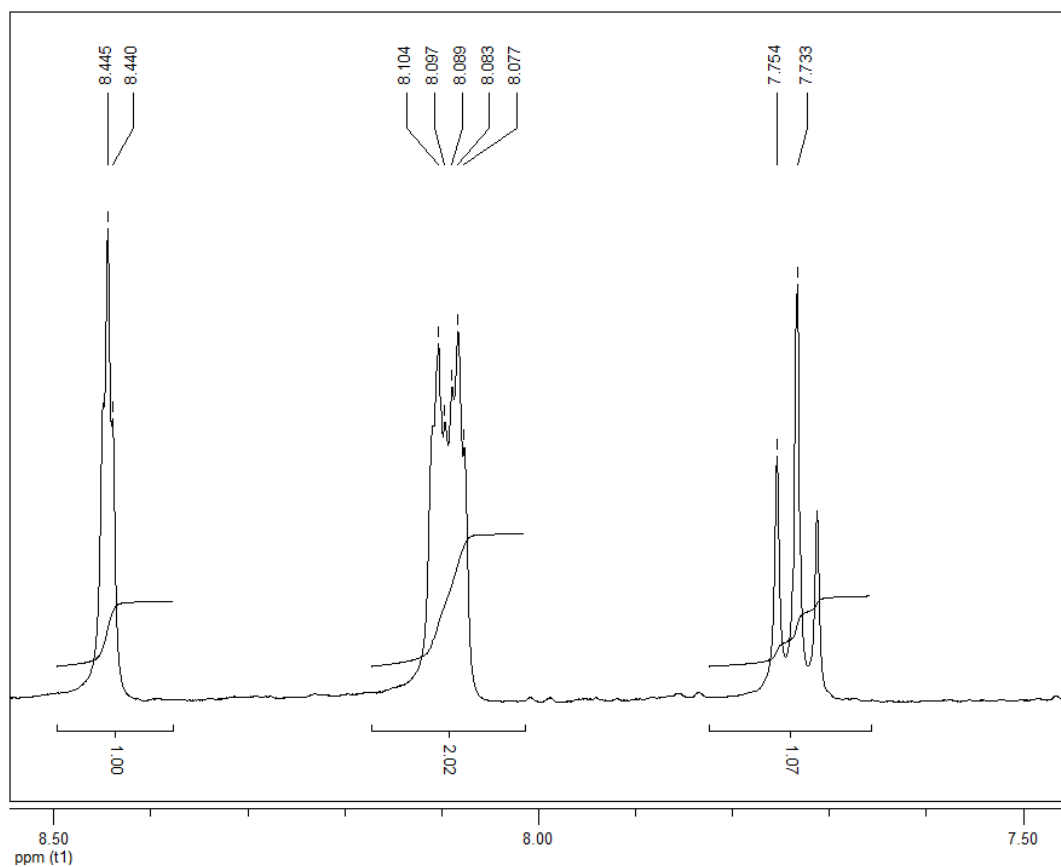
Ampliación del espectro de RMN ^1H del compuesto (**24**), solvente $\text{DMSO-}d_6$



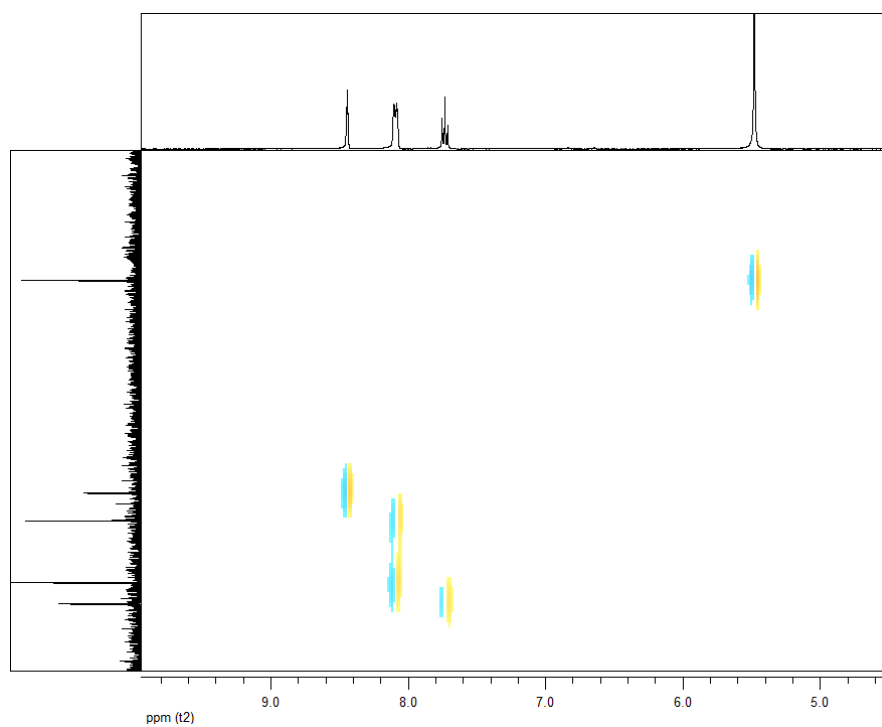
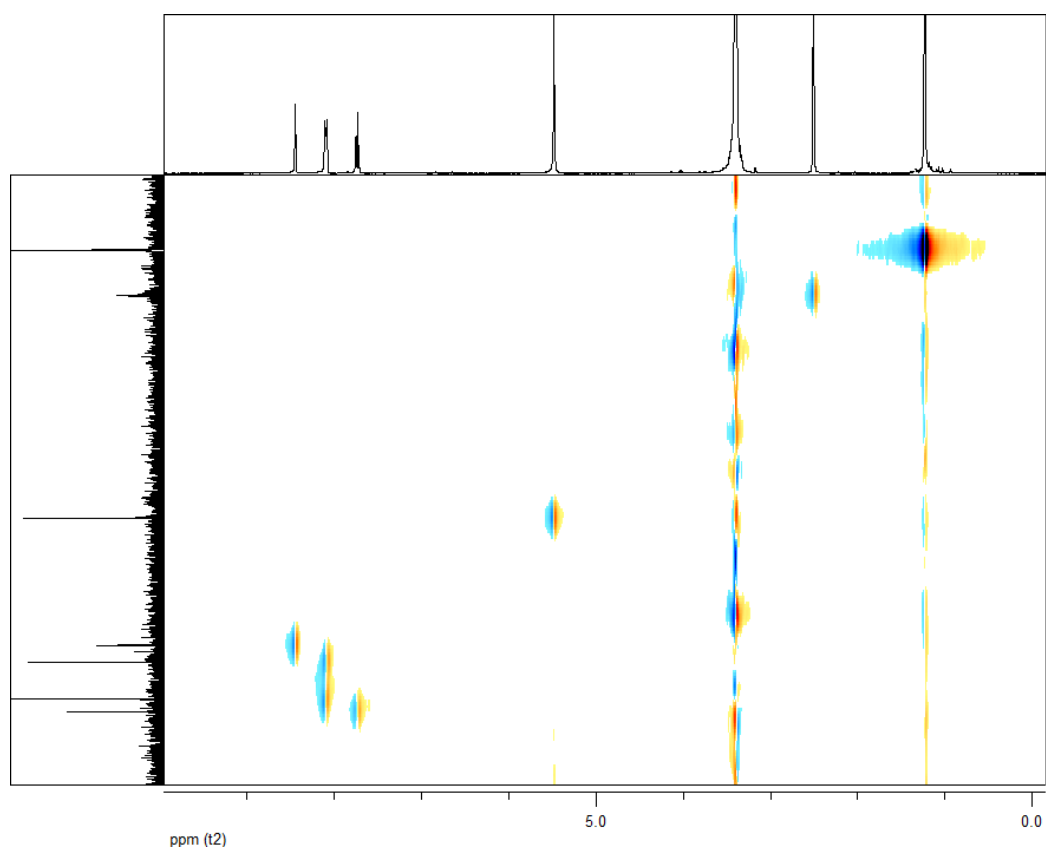
Espectro RMN ^1H del compuesto **(25)**, en CDCl_3

ANEXO 6

Espectros del compuesto (**26**)



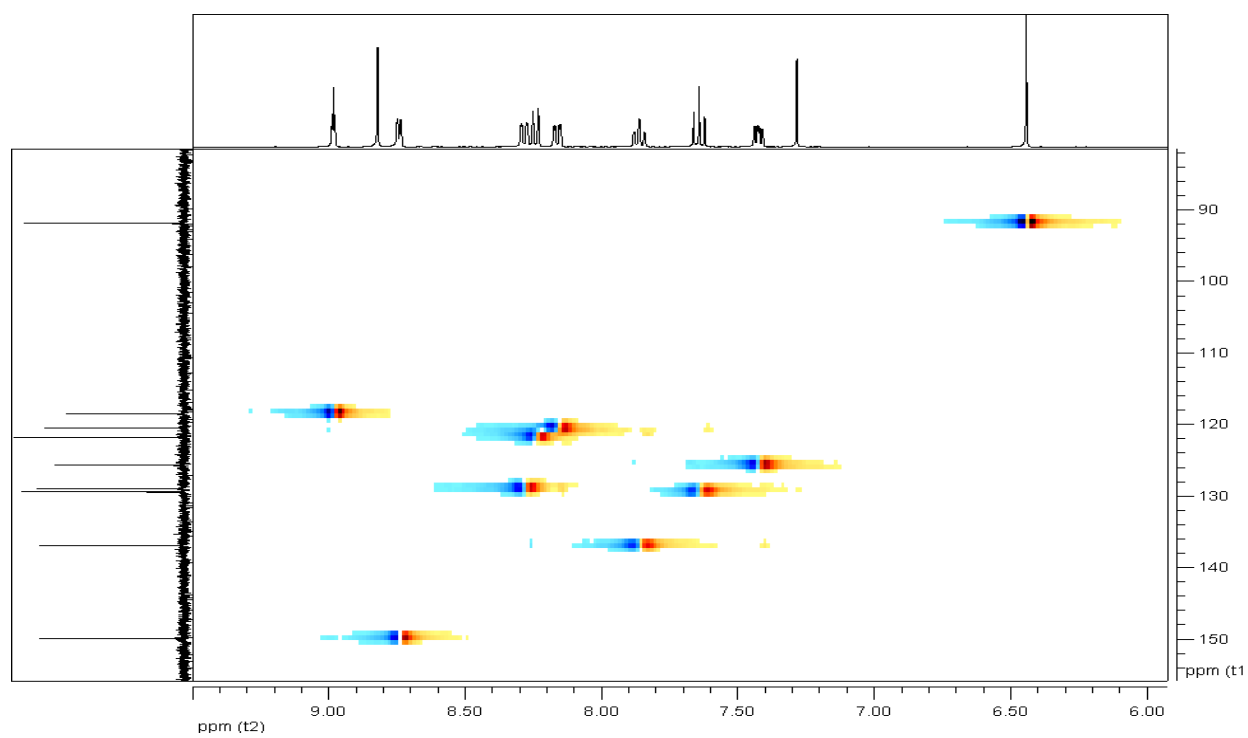
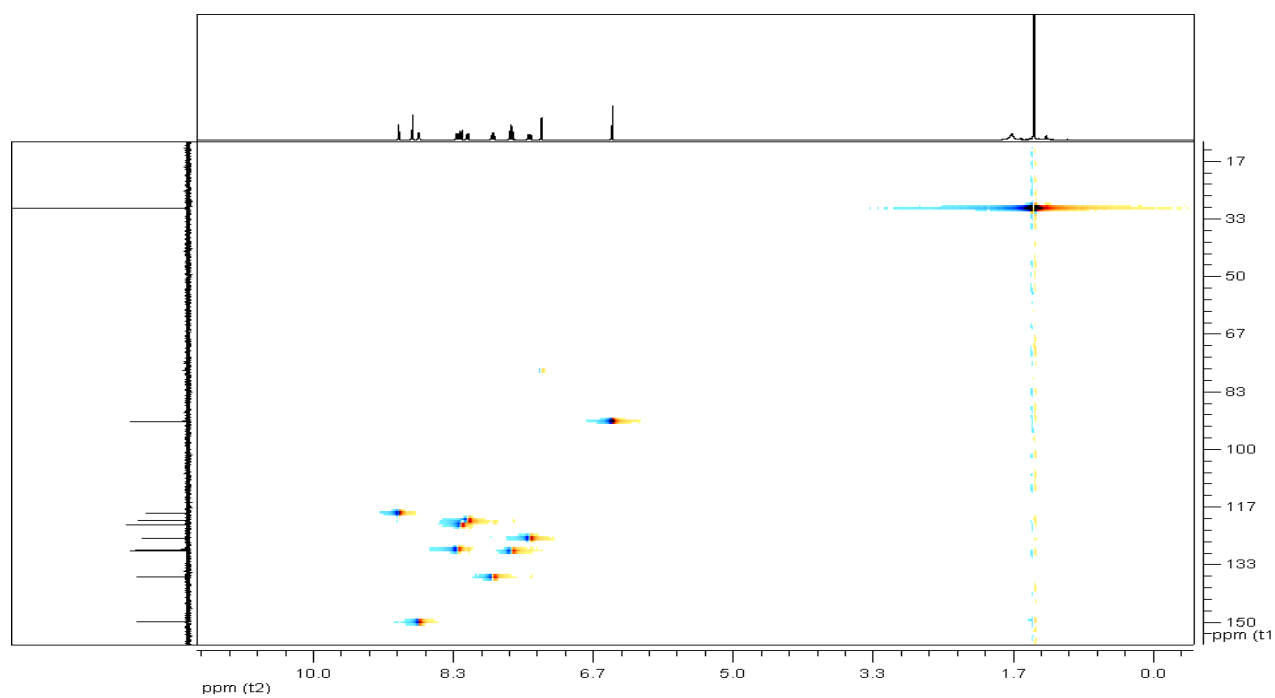
Espectro RMN ^1H del compuesto 3- NO_2 fpzol, (**26**), en DMSO-d_6



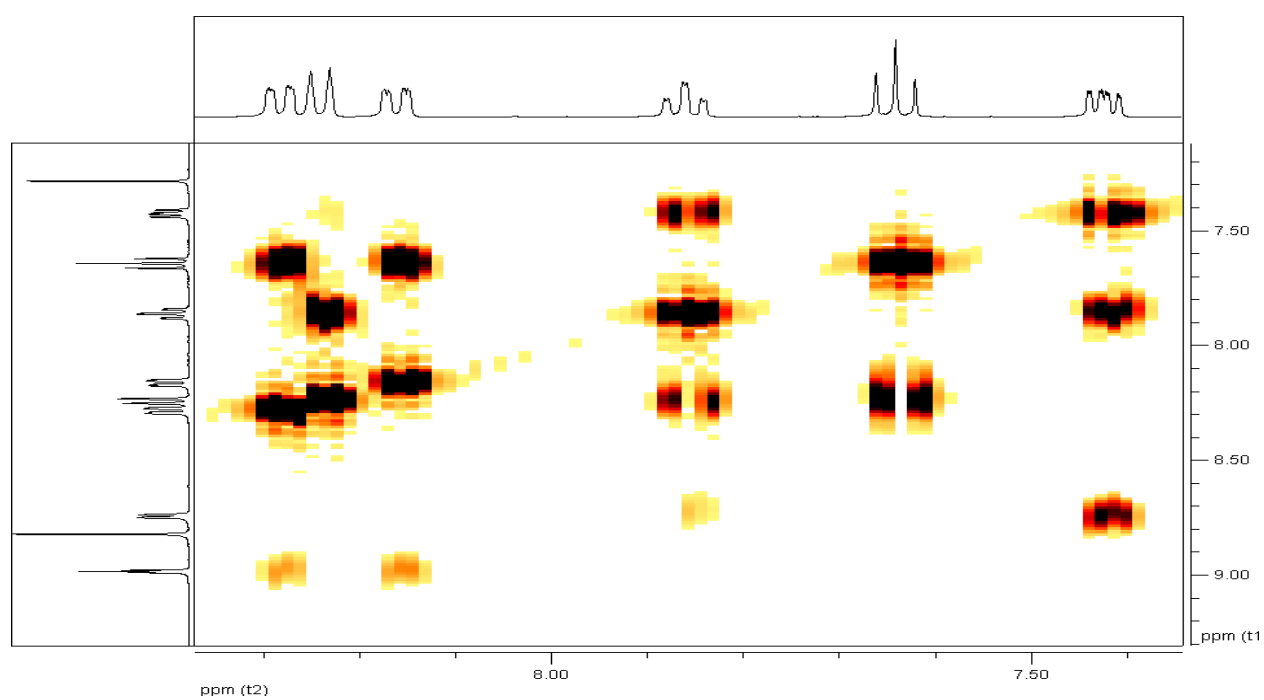
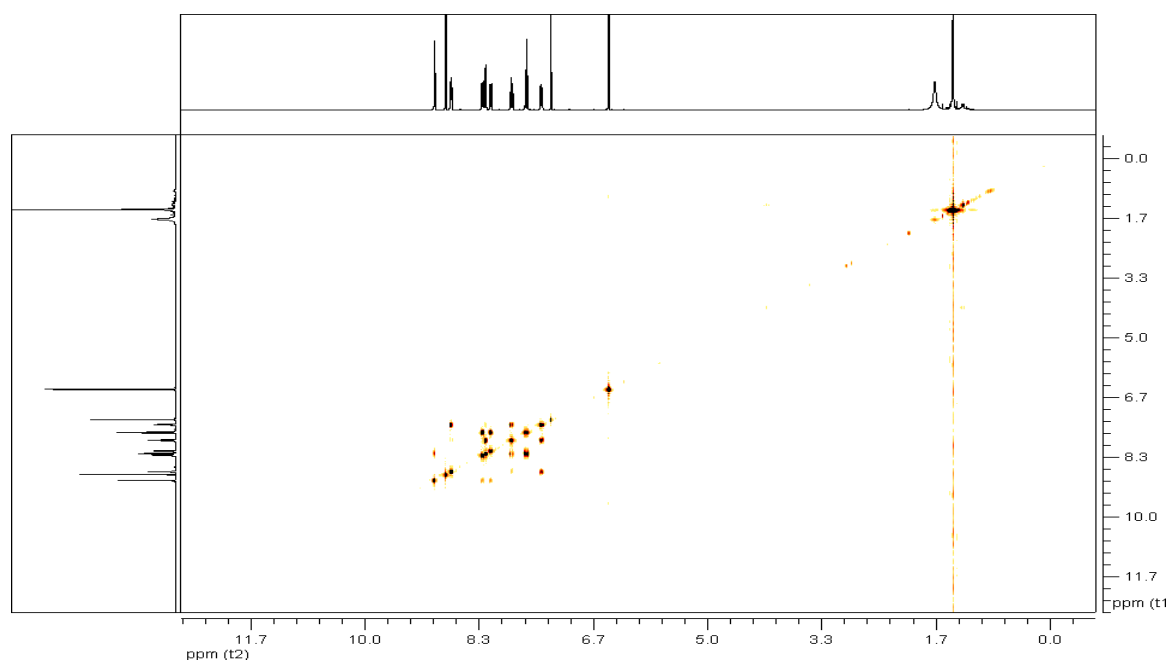
HSQC del compuesto 3-NO₂fpzol, (**26**), en DMSO-d₆

Espectros del compuesto (27)

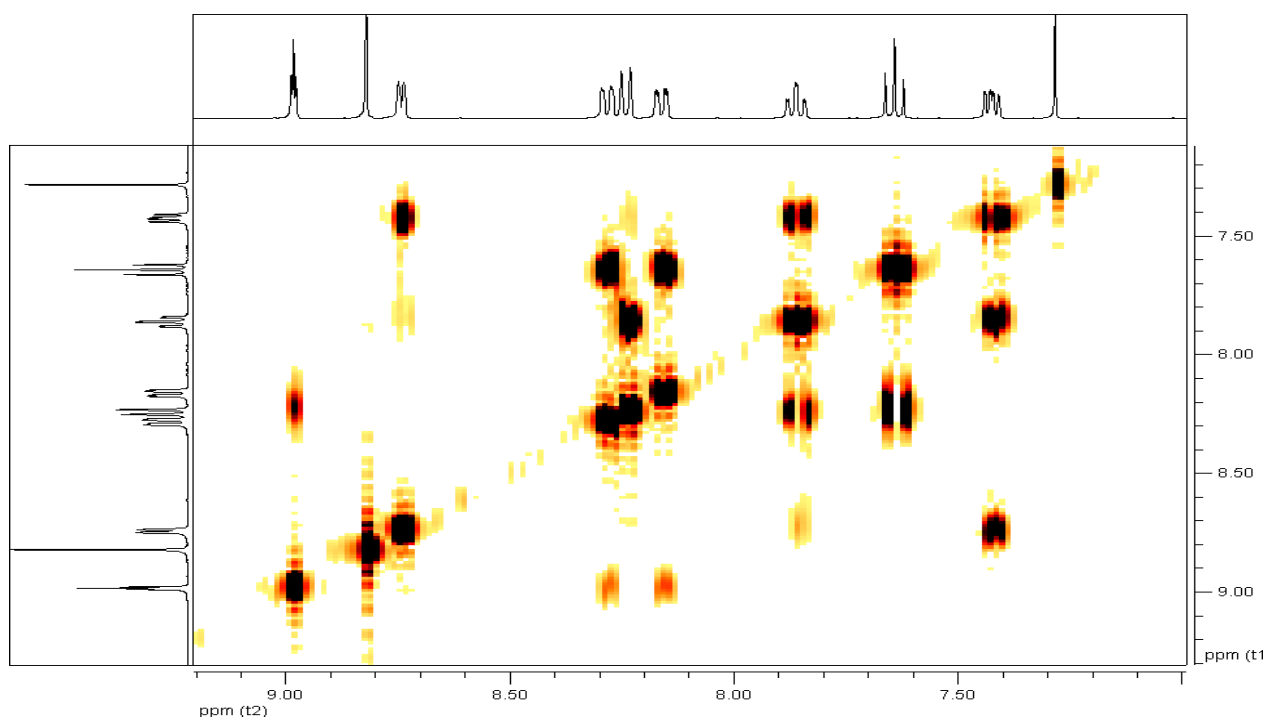




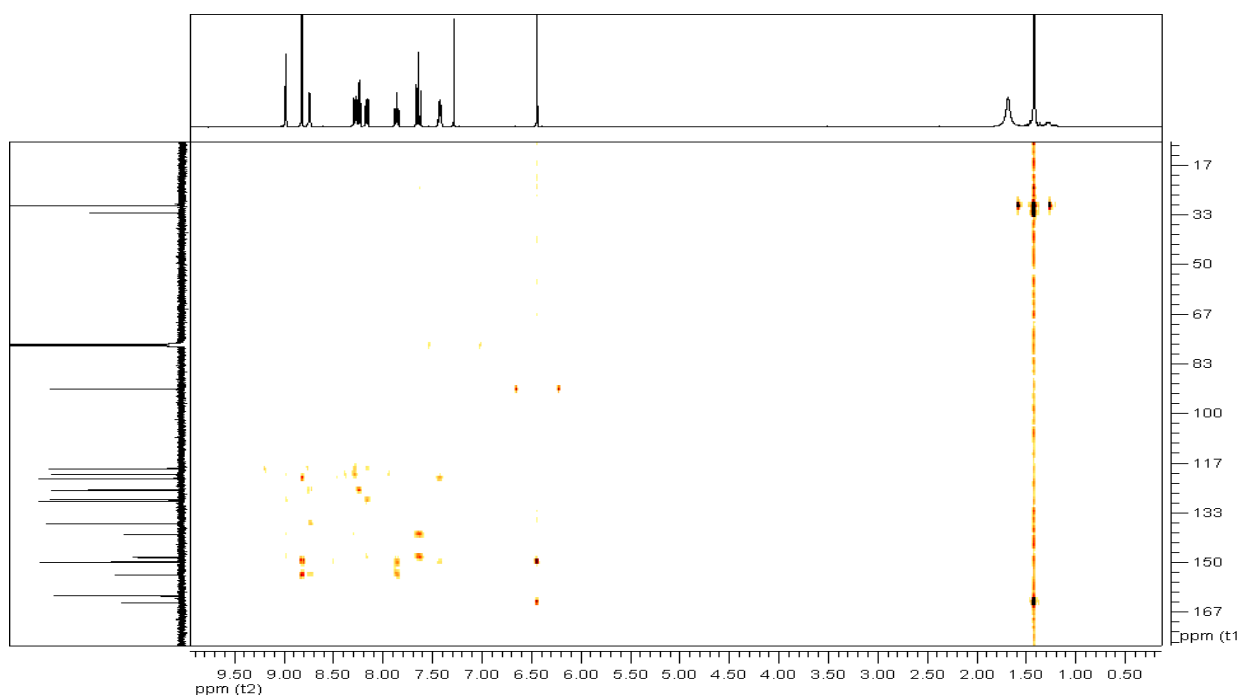
HSQC de 3-NO₂fpzolimina, (**27**), en CDCl₃



. COSY de 3-NO₂fpzolimina (**27**), en CDCl₃



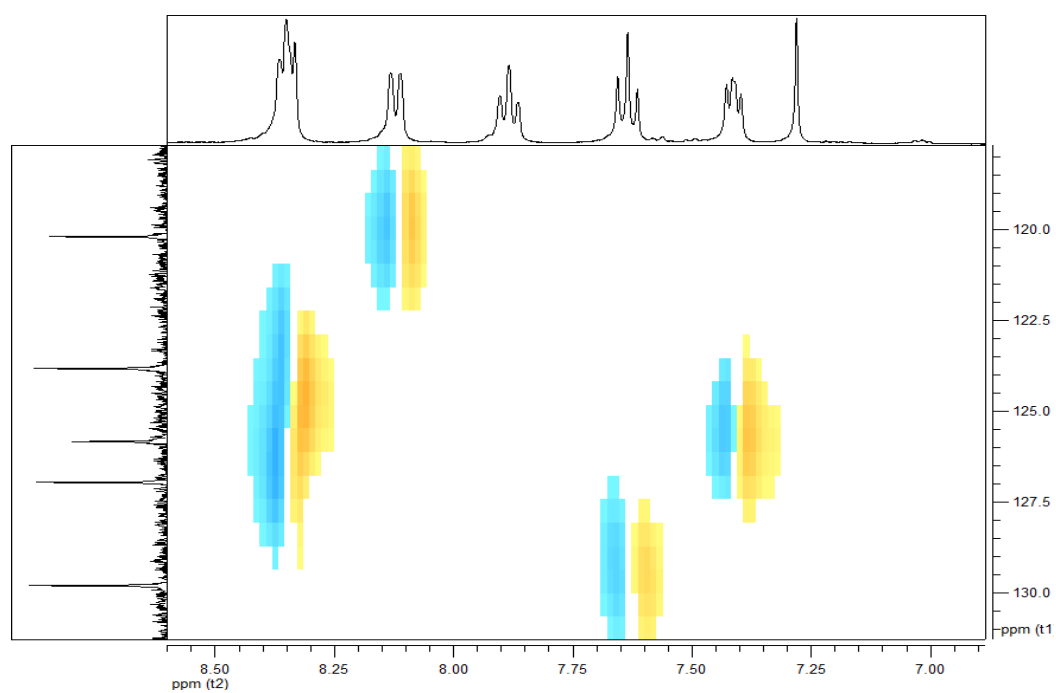
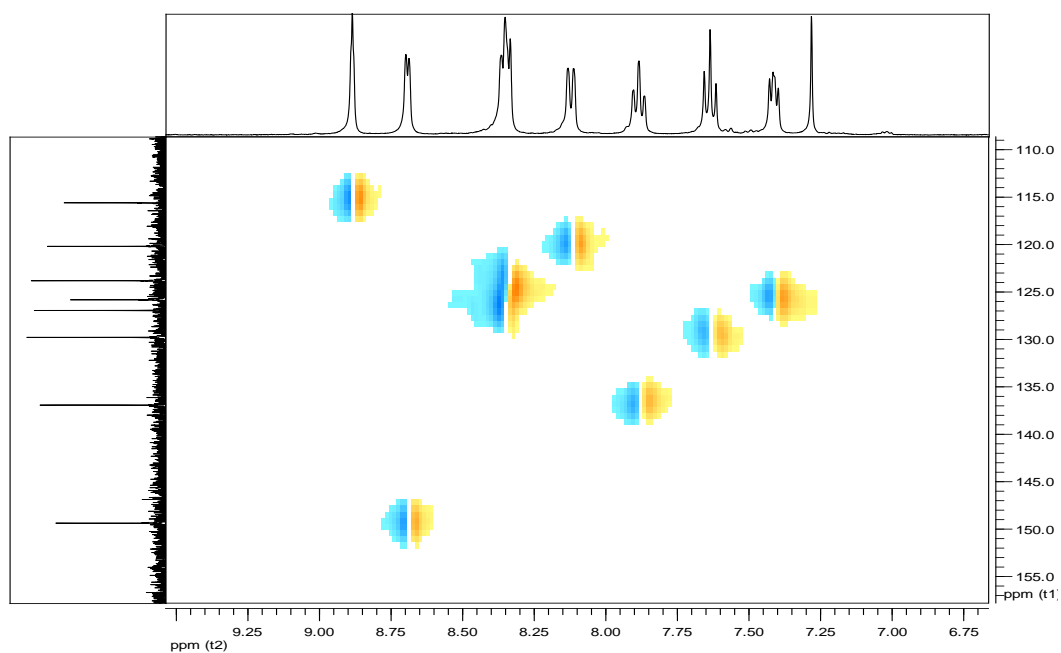
COSY de 3-NO₂fpzolimina (**27**), en CDCl₃



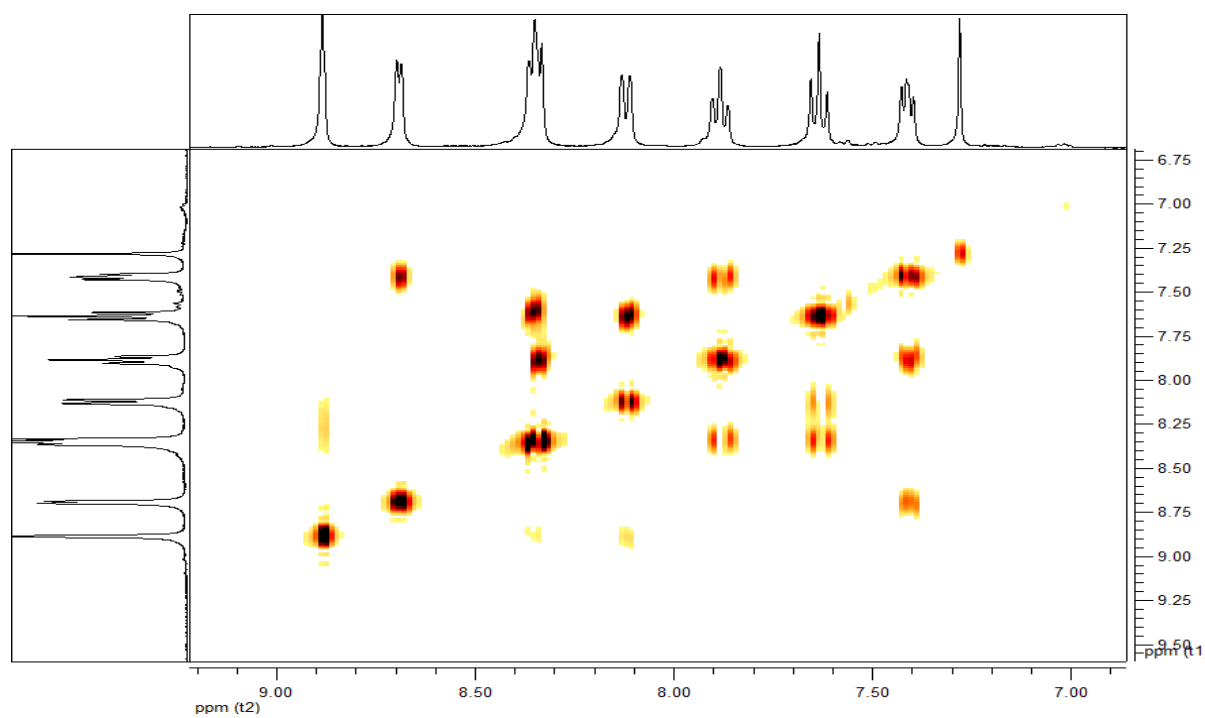
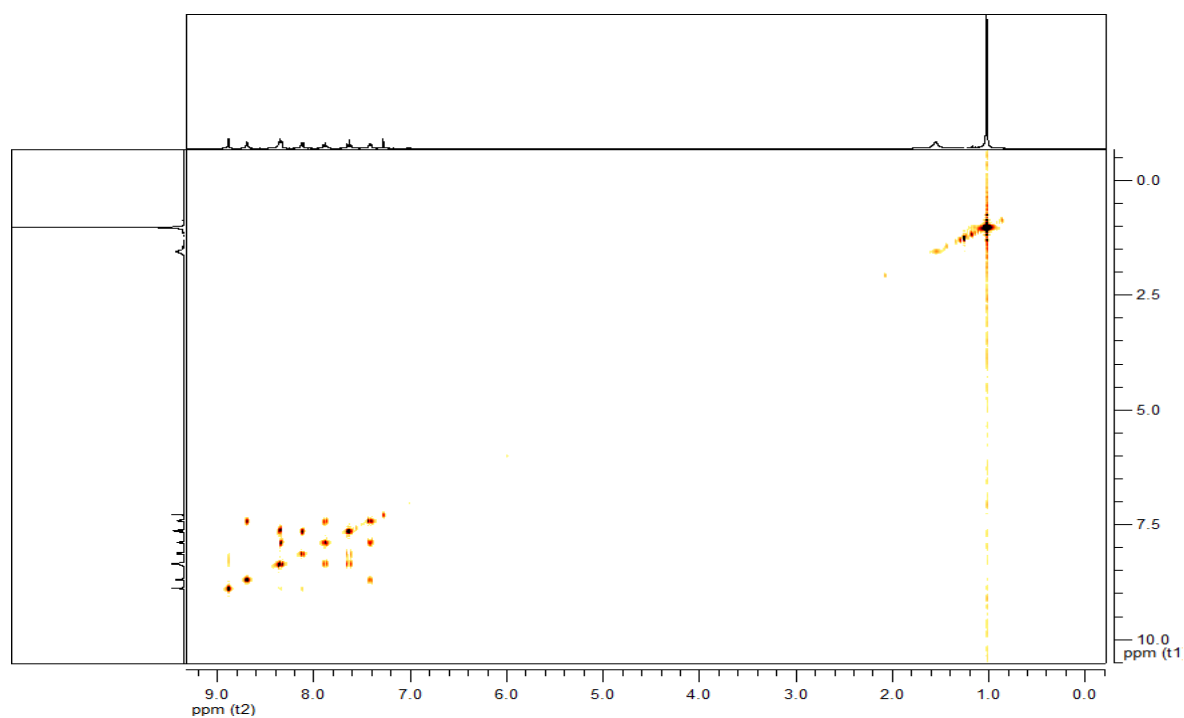
. HMBC de 3-NO₂fpzolimina, en CDCl₃

ANEXO 8

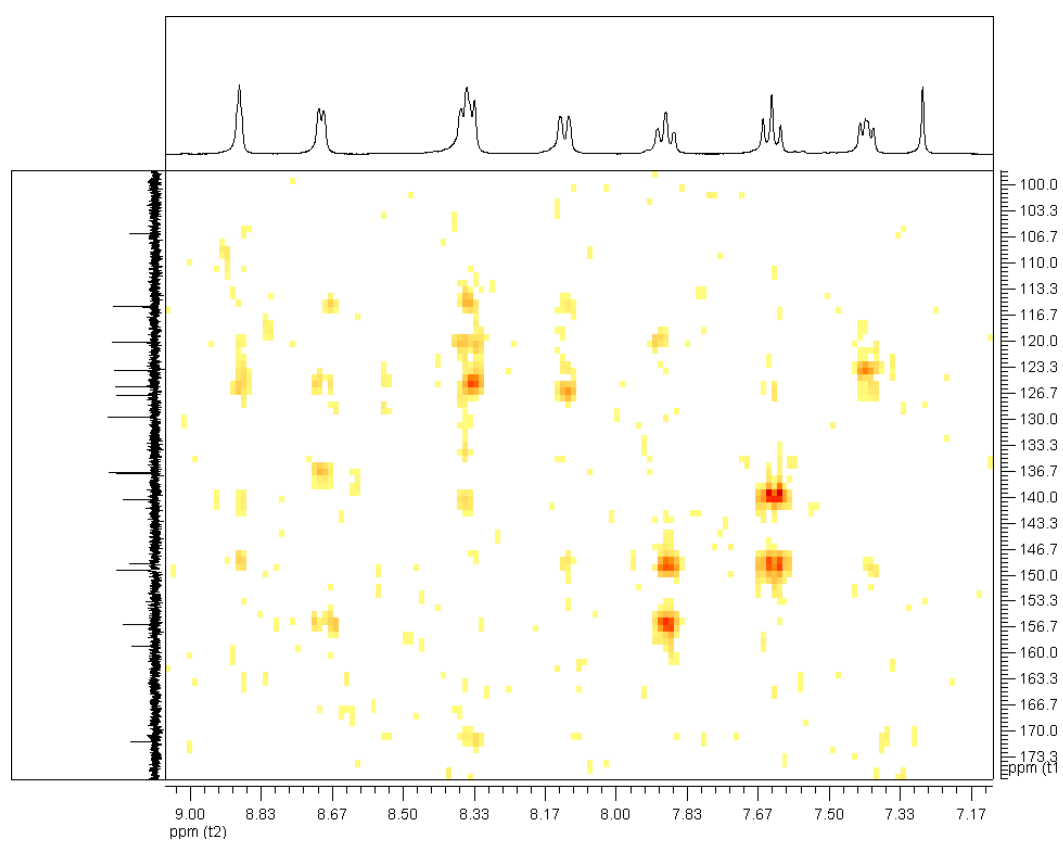
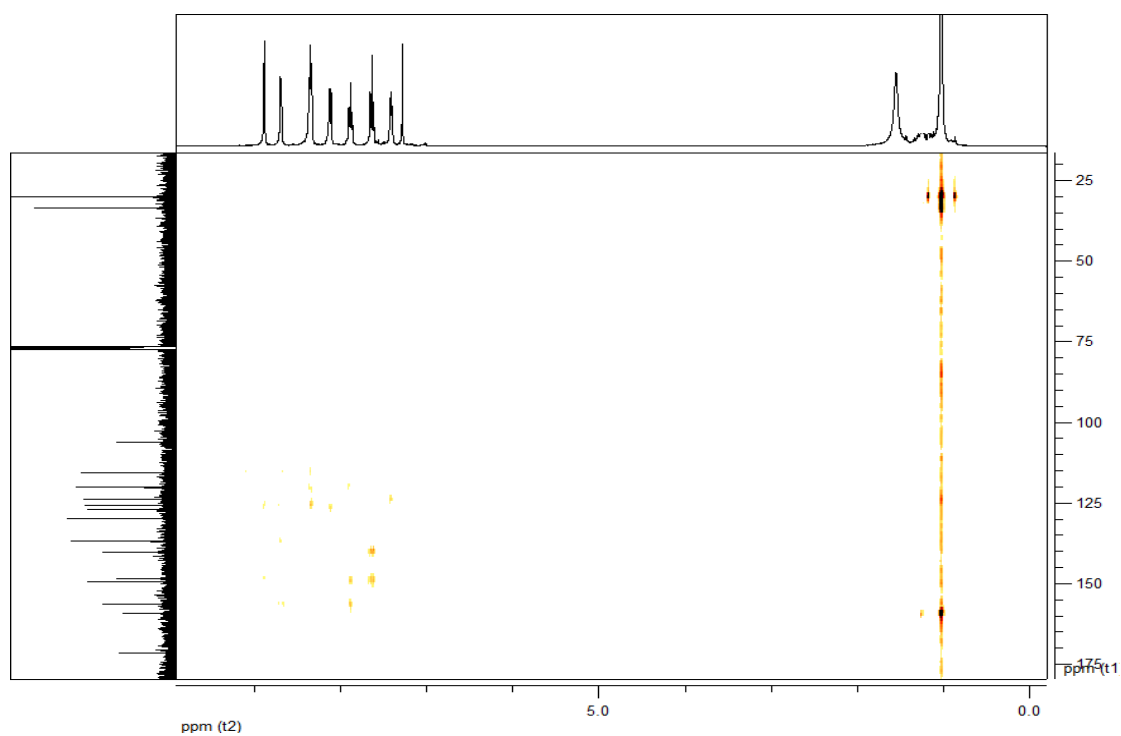
Espectros del compuesto (28)



Ampliación del HSQC de la 3-NO₂-pzolDioxocina (28), en CDCl₃



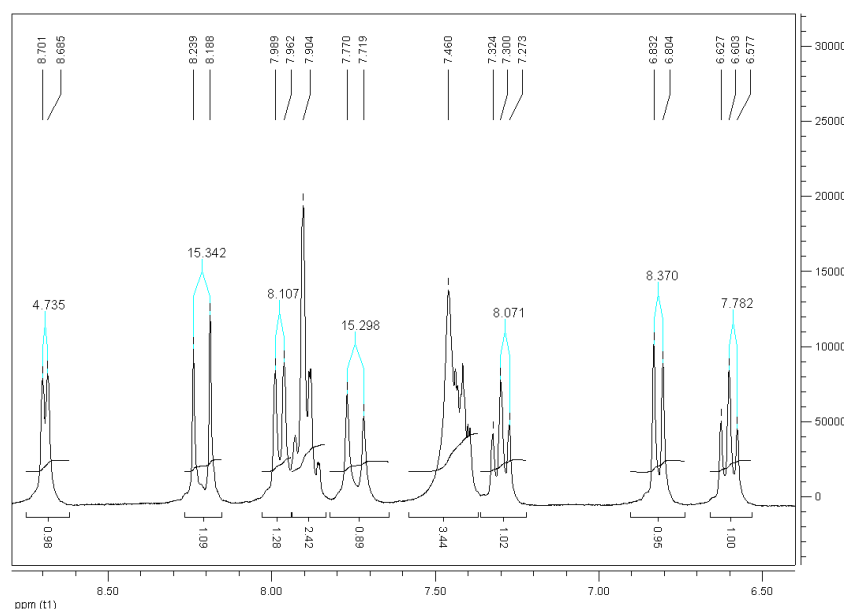
. COSY de la 3-NO₂-pzoldiaxocina, (**28**), en CDCl₃



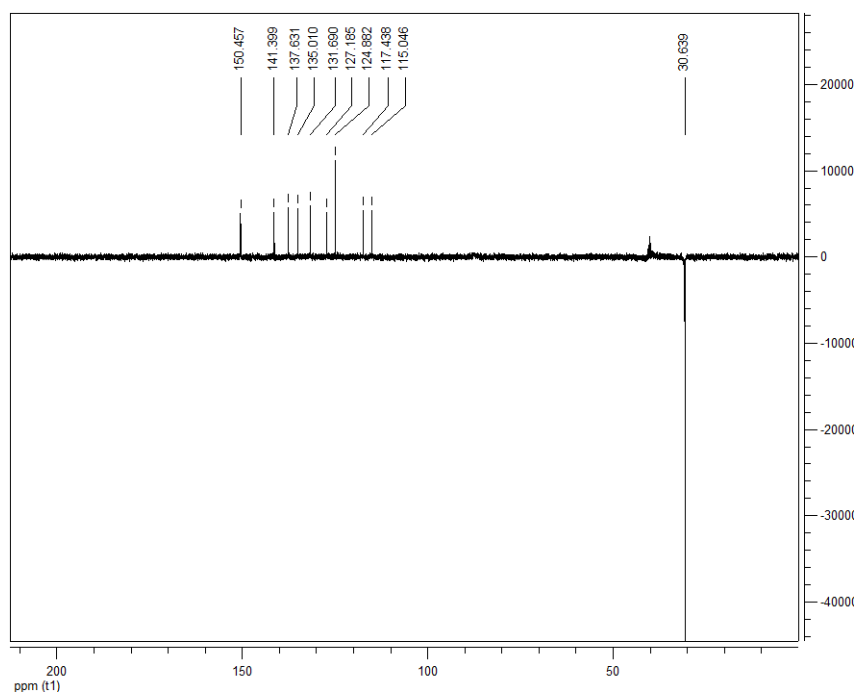
HMBC de la 3-NO₂-pzolidiaria, (**28**), en CDCl₃

ANEXO 9

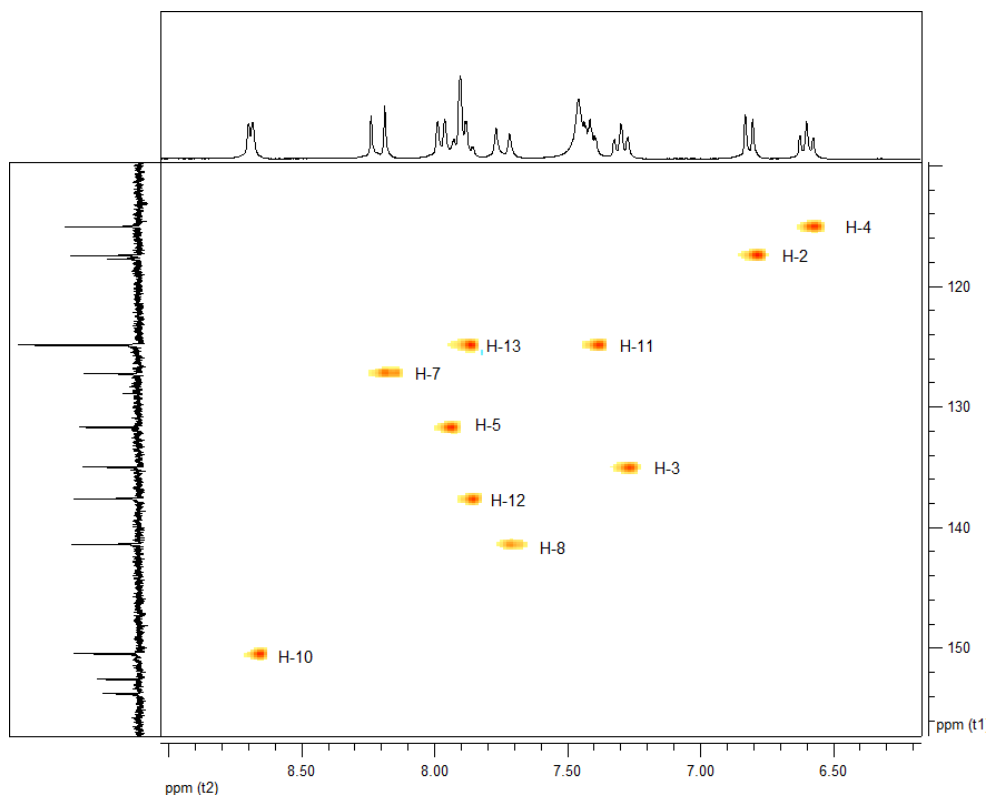
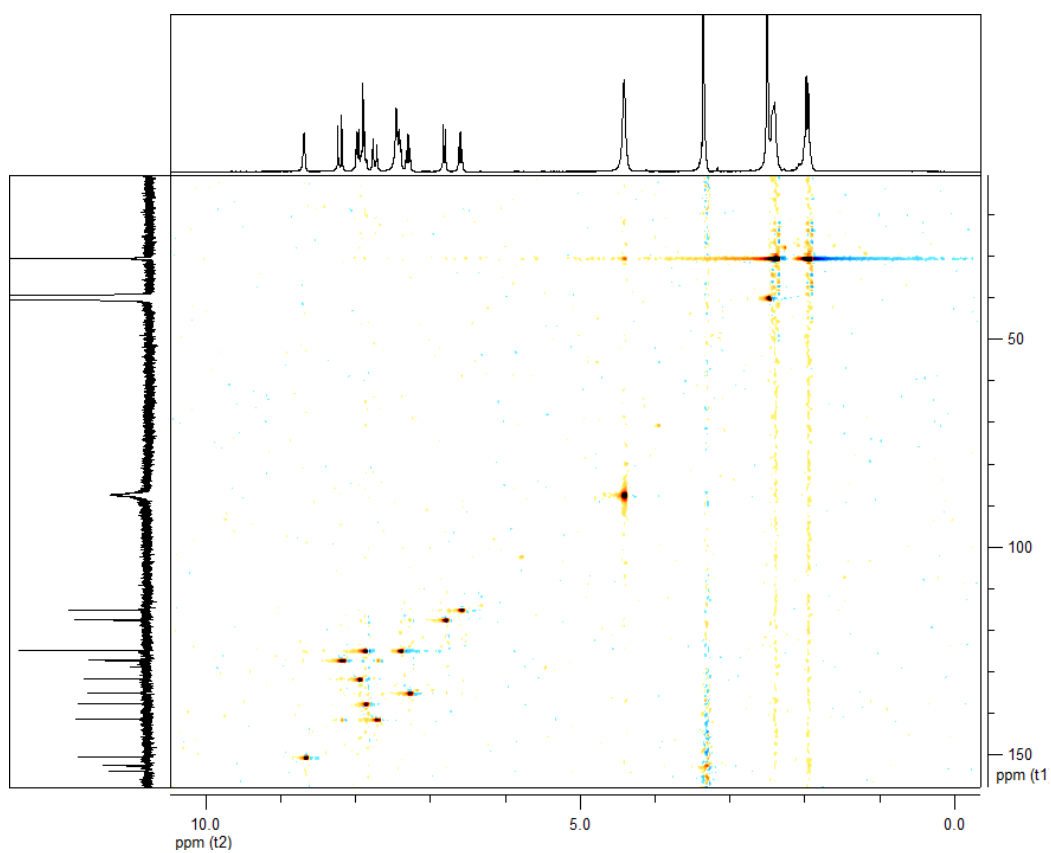
Espectros del complejo $[\text{RhCl}(\text{COD})](\mathbf{10})$



. Espectro RMN ^1H del complejo $[\text{RhCl}(\text{COD})](\mathbf{10})$, en $\text{DMSO}-d_6$



Dept. 135 del complejo $[\text{RhCl}(\text{COD})](\mathbf{10})$, en $\text{DMSO}-d_6$

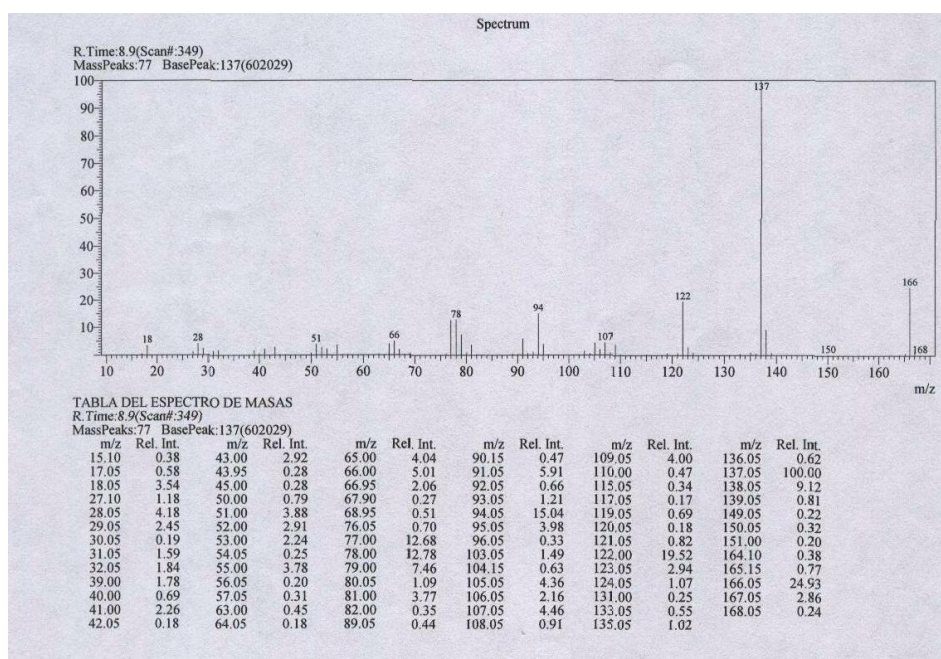


. HSQC del complejo $[\text{RhCl}(\text{COD})(\mathbf{10})]$, en $\text{DMSO-}d_6$

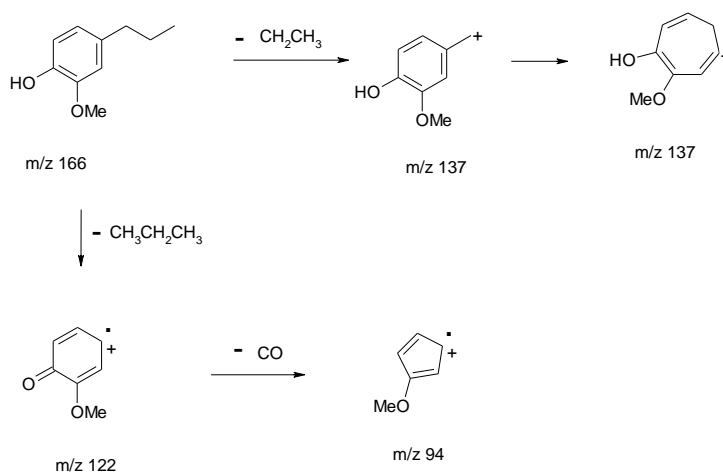
ANEXO 10

Caracterización de los espectros de masas de los productos de la hidroformilación de los alil y propenilbencenos.

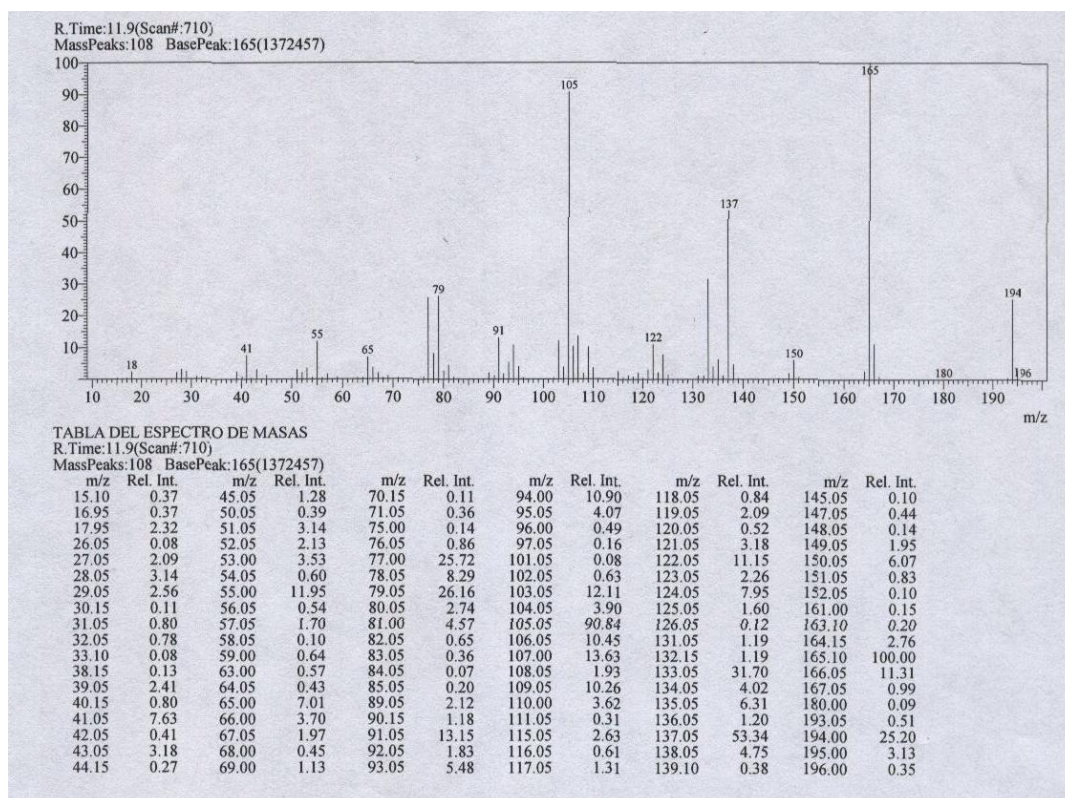
Espectros de masas de los productos de la hidroformilación de eugenol.



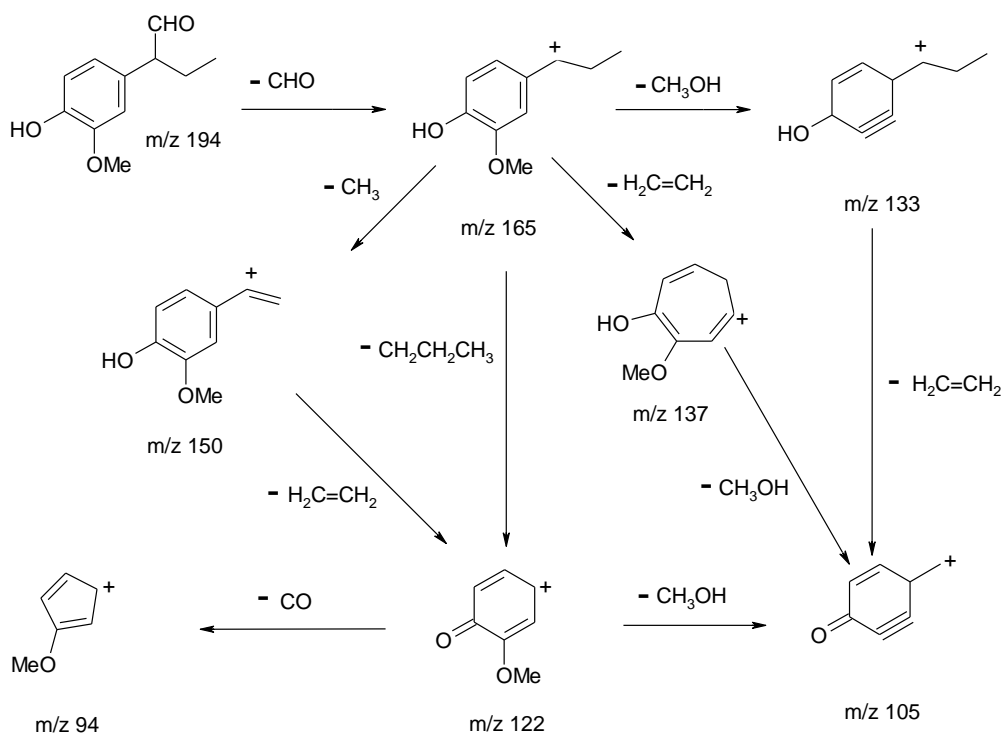
Espectro de masas del areno (**30**)



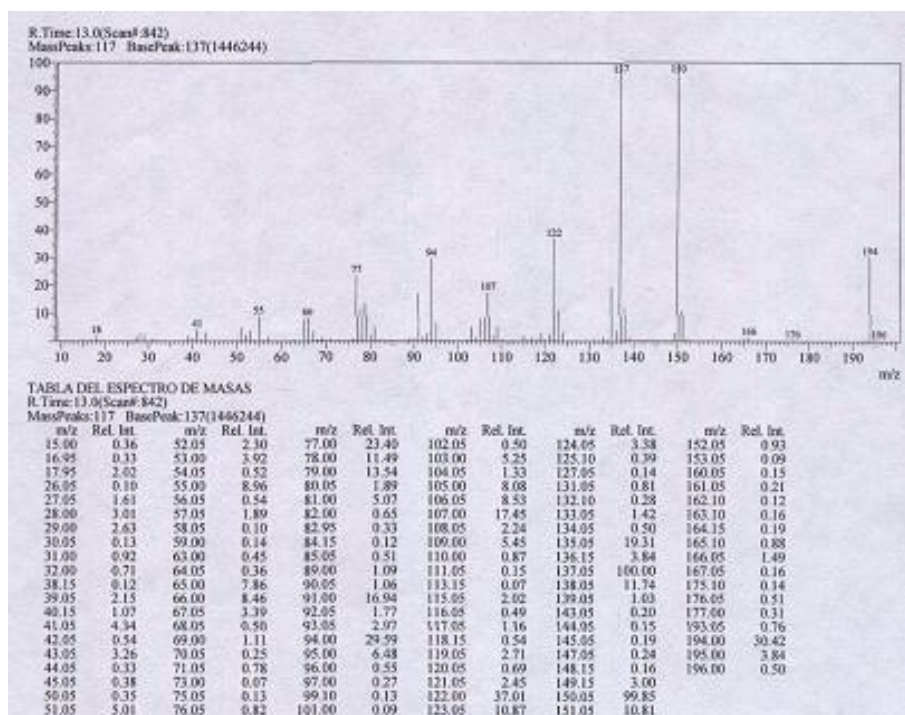
Caracterización del espectro de masas del areno



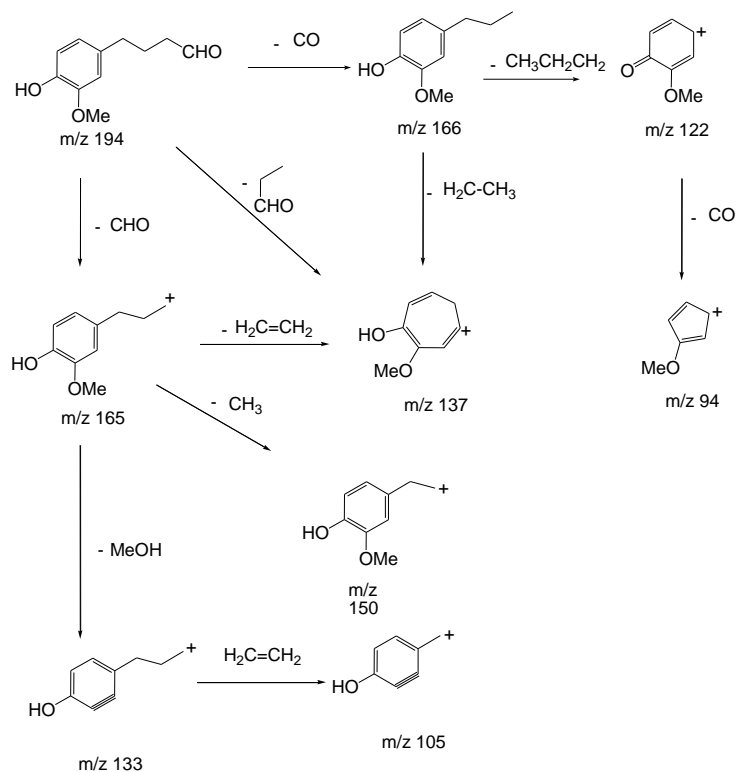
Espectro del espectro de masas del aldehído α (33)



Caracterización del espectro de masas del aldehído α , (33)



Espectro de masas del aldehído α , (31)



Caracterización del espectro de masas del aldehído α , (31)

R.Time:12.8(Scan#:811)
MassPeaks:78 BasePeak:137(125524)

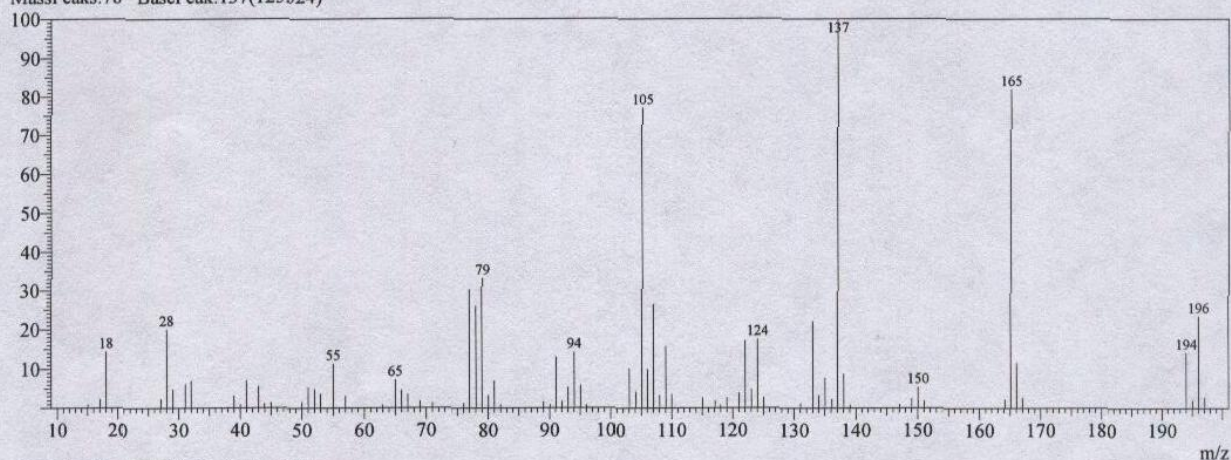


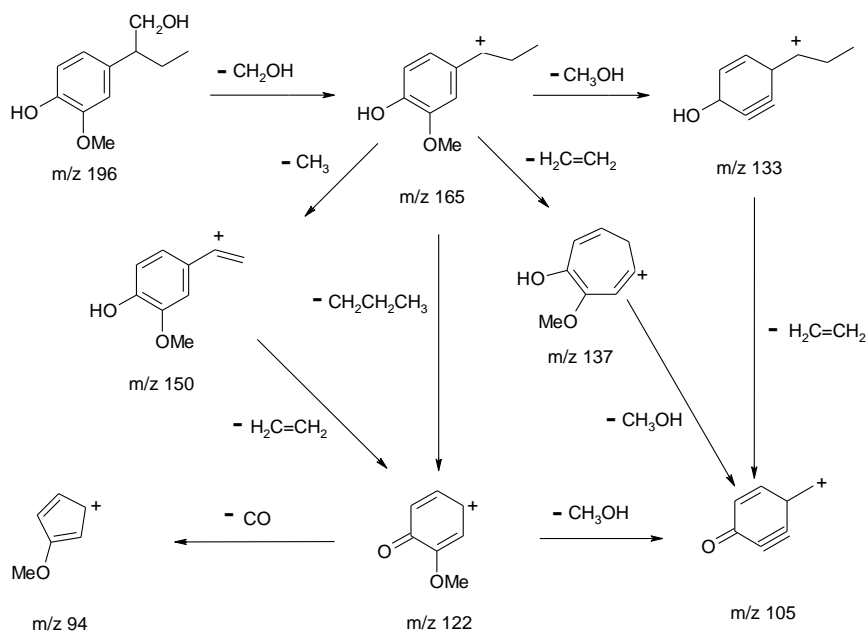
TABLA DEL ESPECTRO DE MASAS

R.Time:12.8(Scan#:811)

MassPeaks:78 BasePeak:137(125524)

m/z	Rel. Int.	m/z	Rel. Int.	m/z	Rel. Int.	m/z	Rel. Int.	m/z	Rel. Int.	m/z	Rel. Int.
15.05	1.01	45.00	1.41	76.05	1.39	95.05	5.87	119.00	2.65	139.05	0.84
17.05	2.37	50.00	1.66	77.00	30.35	96.00	0.80	121.05	3.87	147.05	0.96
18.05	14.36	51.00	5.48	78.05	26.03	103.05	10.22	122.05	17.20	149.05	2.44
27.05	2.39	52.00	4.94	79.00	33.32	104.15	4.23	123.05	4.88	150.05	5.48
28.05	20.07	52.95	3.69	80.05	3.36	105.10	77.21	124.05	17.60	151.05	1.91
29.05	4.96	55.00	11.40	81.00	7.02	106.05	9.89	125.05	2.72	164.15	2.37
31.05	6.21	57.00	3.16	82.00	1.01	107.05	26.55	131.05	1.39	165.10	82.06
32.00	7.02	62.95	0.85	89.00	1.70	108.05	3.33	133.05	22.09	166.05	11.55
39.00	3.20	65.00	7.29	90.05	0.89	109.05	15.77	134.05	3.24	167.00	2.66
40.00	1.07	66.00	4.59	91.05	13.05	110.00	3.66	135.05	7.77	194.00	14.26
41.00	7.06	67.00	3.63	92.05	1.76	115.05	2.67	136.15	2.31	195.05	2.10
43.00	5.62	68.95	1.83	93.05	5.38	117.10	1.86	137.05	100.00	196.05	23.50
43.95	1.20	71.00	1.34	94.05	14.33	118.00	0.81	138.05	8.89	197.05	2.84

Espectro de masas del alcohol α (34)



Caracterización del espectrometria de masas del alcohol α .(34)

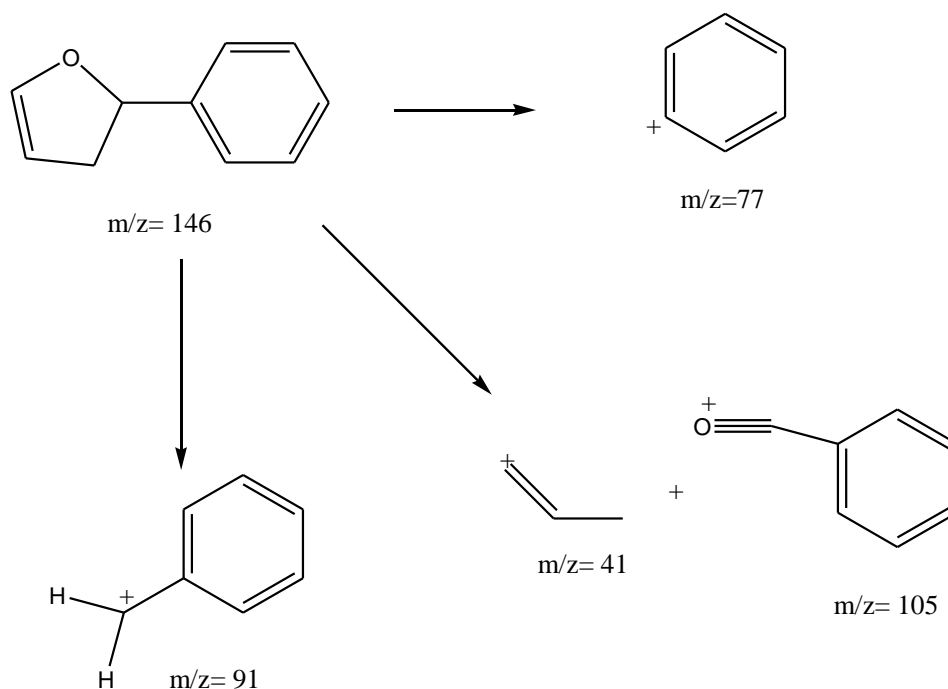
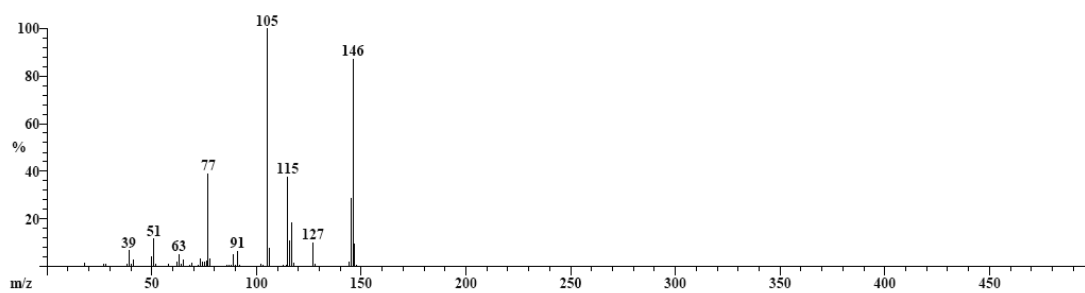
ANEXO 11

CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE LAS REACCIONES DE ACIPAMINETO C-C

Espectros de masas de las reacciones entre yodobenceno y 2,3-DHF

Scan: 468 R.T.: 8.4
Base: m/z 105; 70.6%FS TIC: 12478416

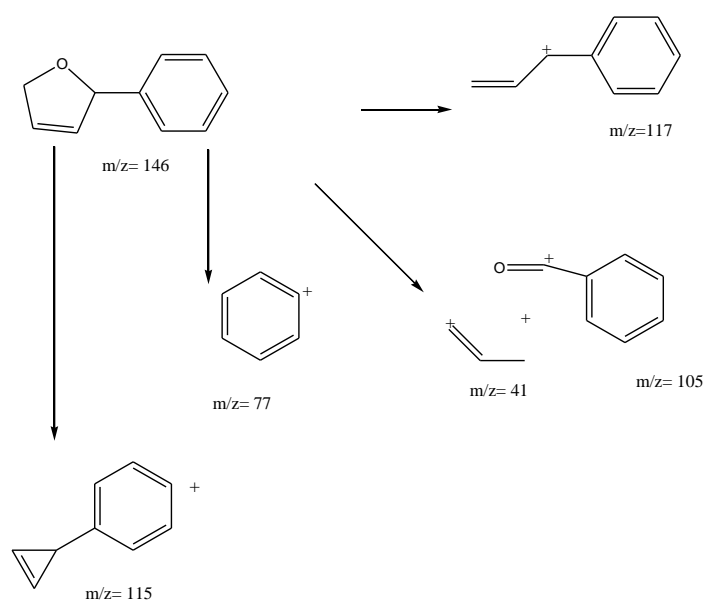
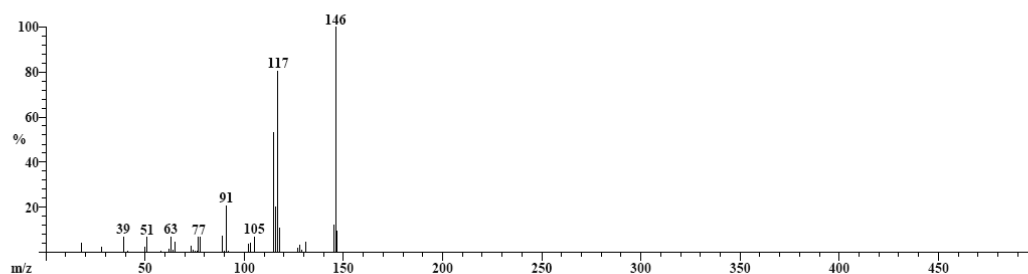
#Ions: 57



Espectrometría de masas del compuesto 2-fenil-2,3-dihidrofurano

Scan: 499 R.T.: 8.76
Base: m/z 146; 18.8%FS TIC: 3074096

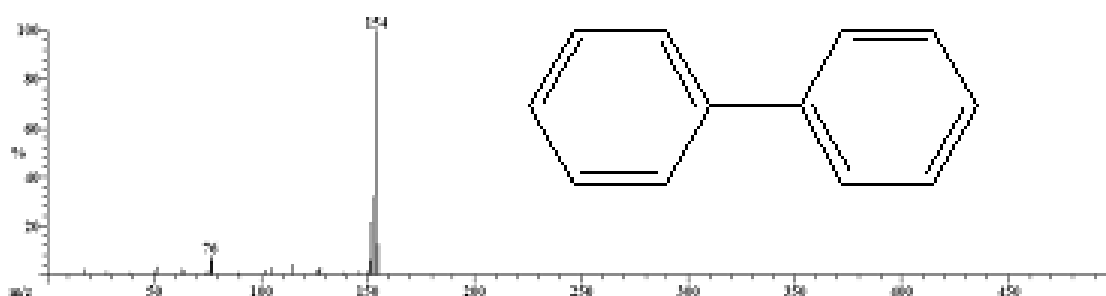
#Ions: 35



Espectrometría de masas del compuesto 2-fenil-2,5-dihidrofurano

Scan: 551 R.T.: 9.36
Base: m/z 154; 34.9%FS TIC: 3138136

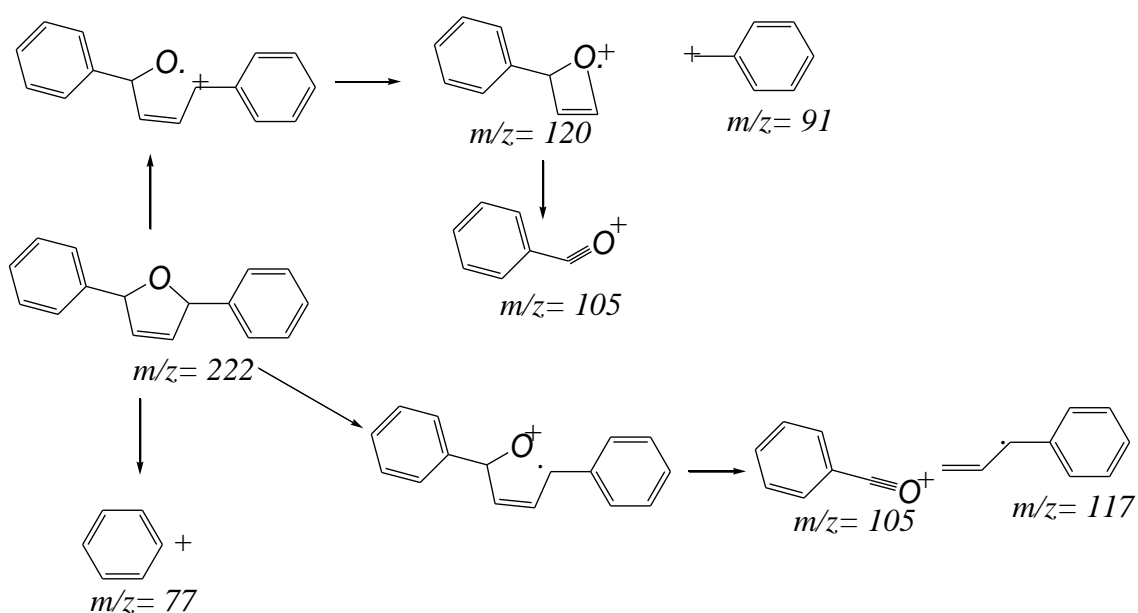
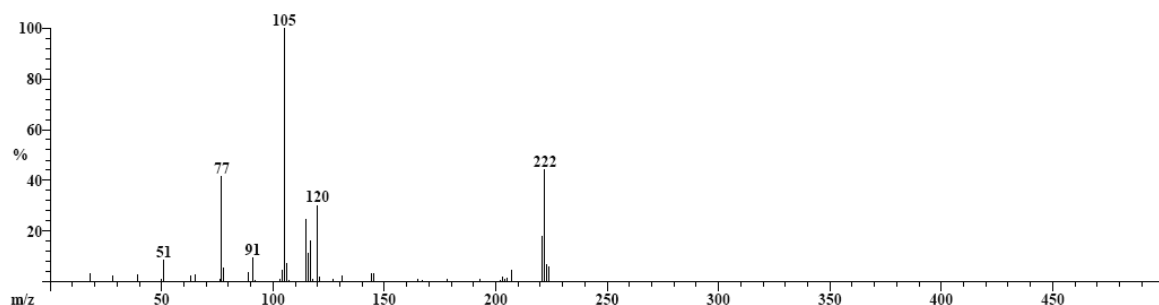
#Ions: 30



Espectrometría de masas del BIFENILO

Scan: 1108 R.T.: 15.79
Base: m/z 105; 24.4%FS TIC: 3825824

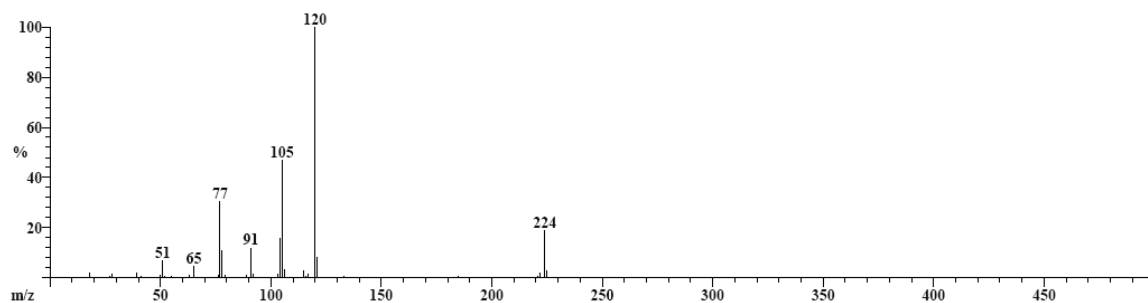
#Ions: 42



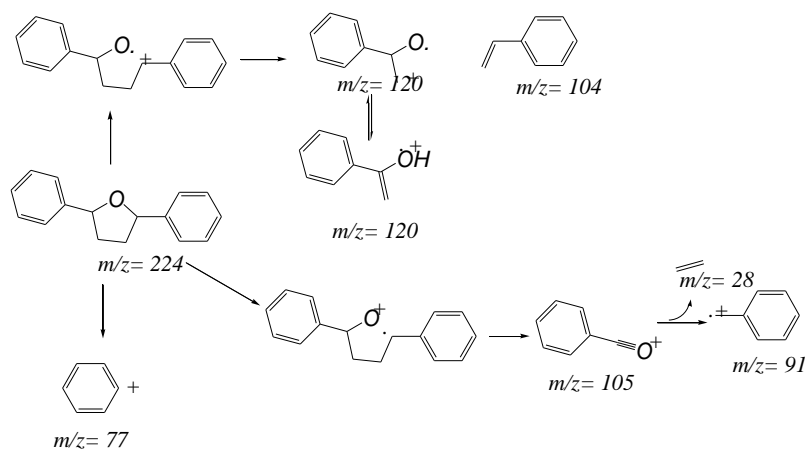
Espectrometría de masas del 2,5-difenil-2,5-dihidrofurano

Scan: 1116 R.T.: 15.88
Base: m/z 120; 41.2%FS TIC: 4794896

#Ions: 33



Espectro de masas del 2,5-difenil-2,5-tetrahidrofurano

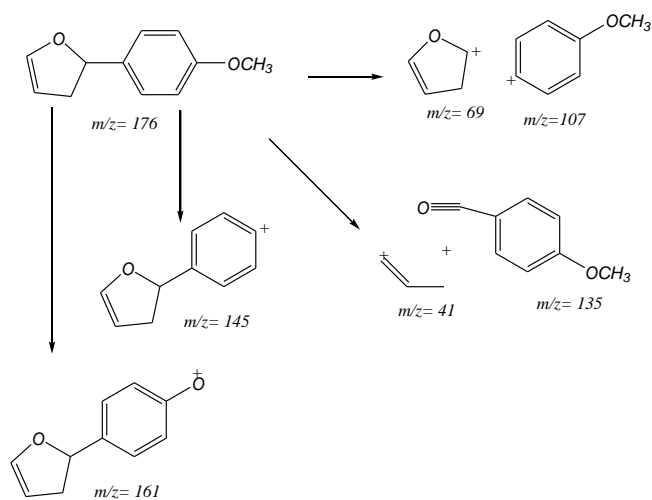
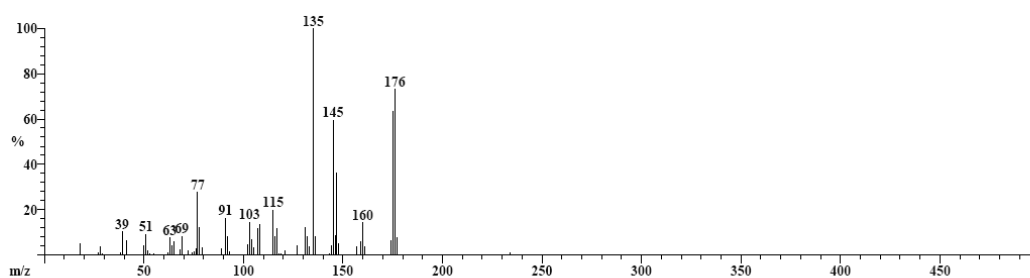


Espectrometría de masas del compuesto 2,5-difenil-2,5-tetraihidrofurano

Espectrometría de masas de la reacción entre 4-yodoanisol y 2,3-DHF

Scan: 642 R.T.: 10.41
Base: m/z 135; 17.5%FS TIC: 4914736

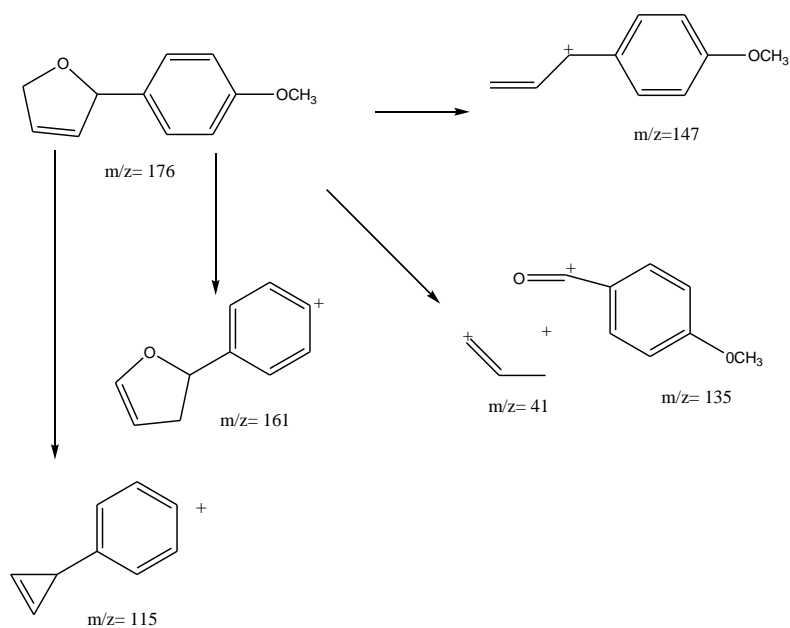
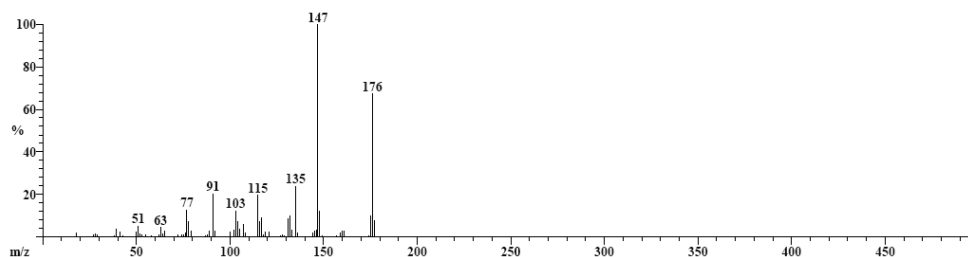
#Ions: 63



Espectrometría de masas del compuesto 2-(4-metoxifenil)-2,3-dihidrofurano

Scan: 764 R.T.: 11.82
Base: m/z 147; 46.8%FS TIC: 8244432

#Ions: 69

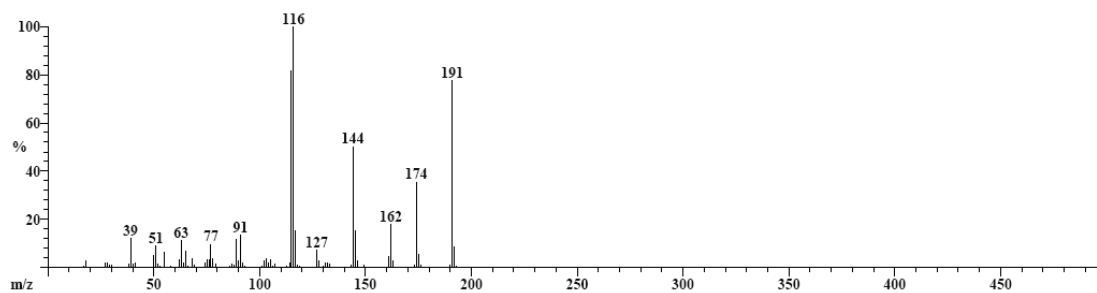


Espectrometría de masas del compuesto 2-(4-metoxifenil)-2,5-dihidrofurano

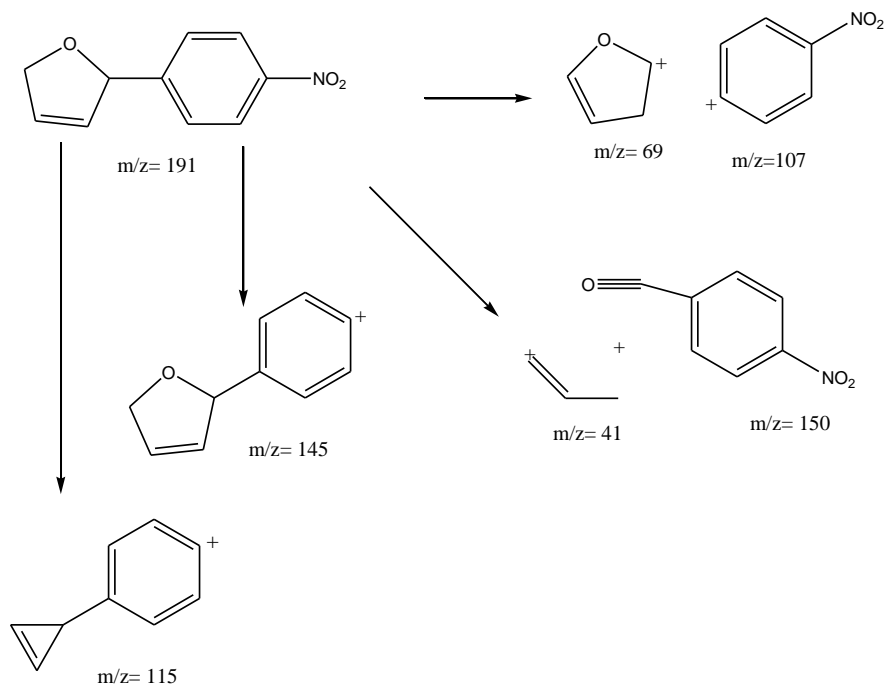
Espectrometría de masas de la reacción entre 4-yodonitrobenceno y 2,3-DHF

Scan: 836 R.T.: 12.65
Base: m/z 116; 52.8%FS TIC: 12776256

#Ions: 76



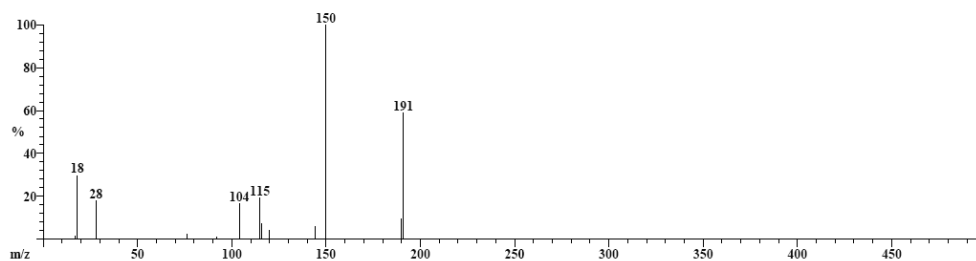
Espectro de masas del compuesto 2-(4-nitrofenil)-2,3-dihidrofurano



Espectro de masas del compuesto 2-(4-nitrofenil)-2,3-dihidrofurano

Scan: 956 R.T.: 14.03
Base: m/z 150; 4%FS TIC: 449680

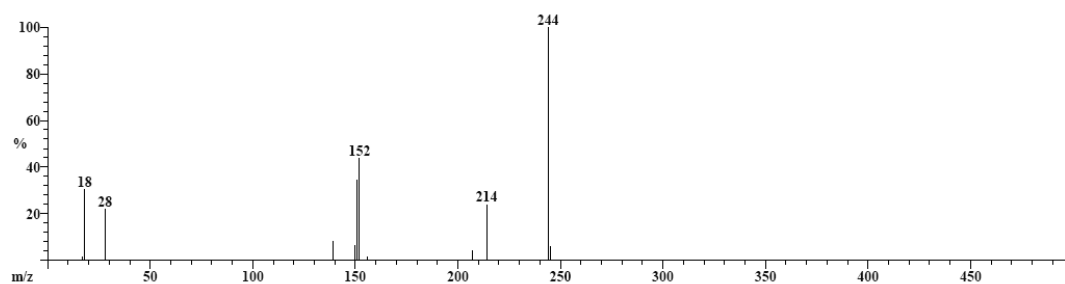
#Ions: 13



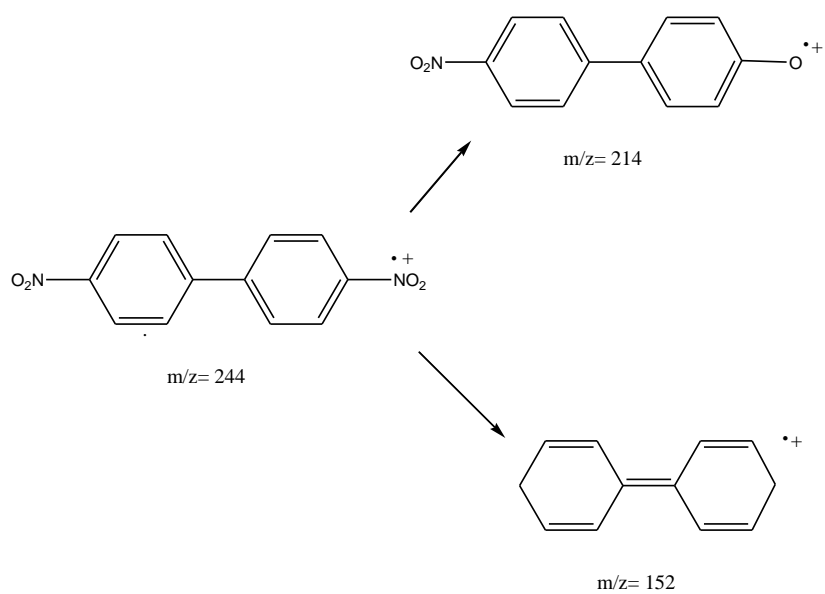
Espectro de masas del compuesto 2-(4-nitrofenil)-2,5-dihidrofurano

Scan: 1459 R.T.: 19.84
Base: m/z 244; 3.4%FS TIC: 404032

#Ions: 12

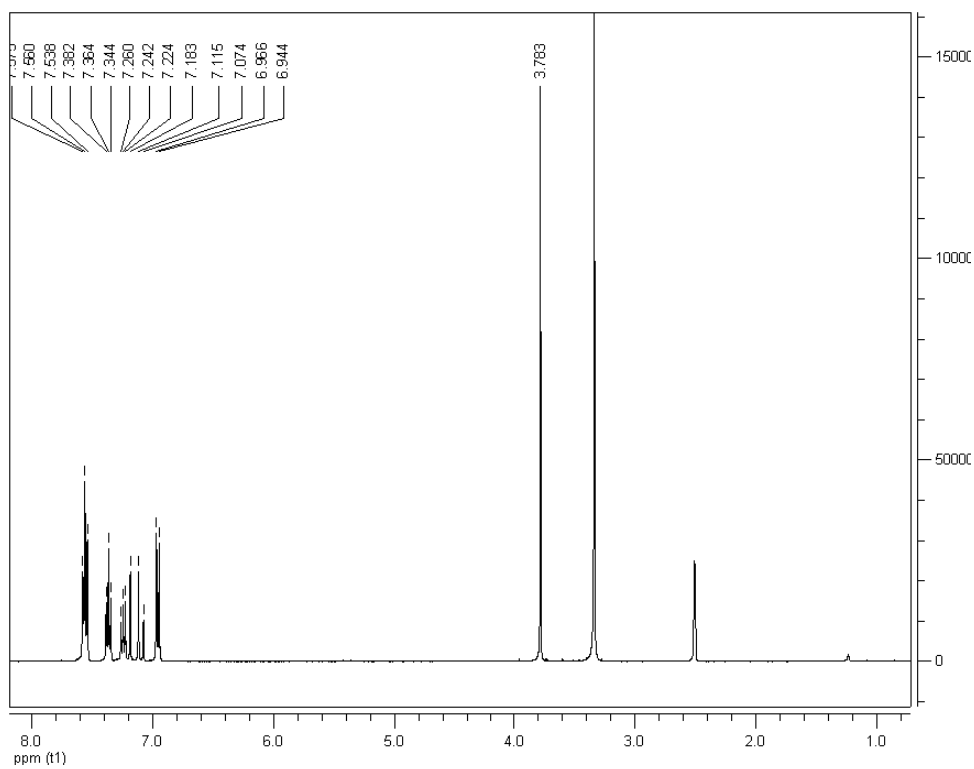


Espectro de masas del 4,4'-dinitrodifenilo

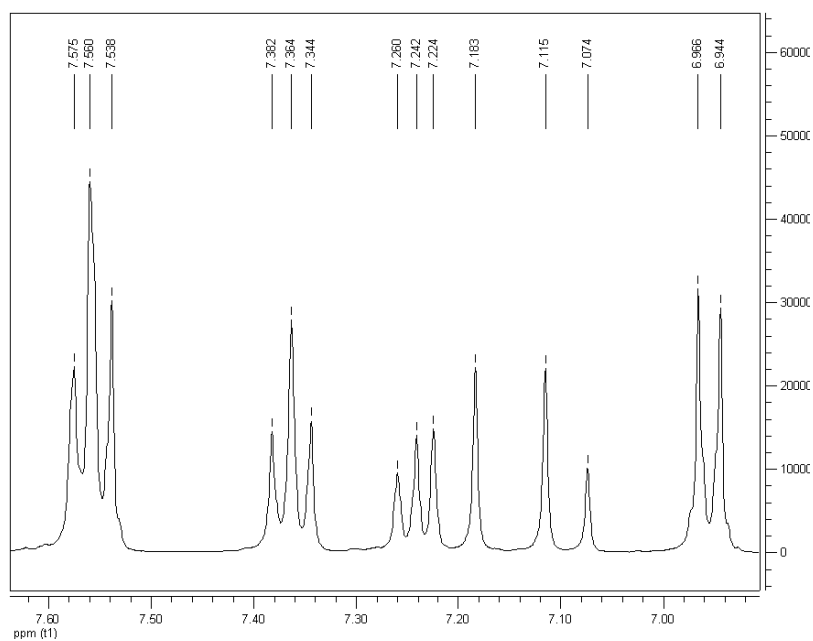


Espectrometria de 4,4'-dinitrofenilo

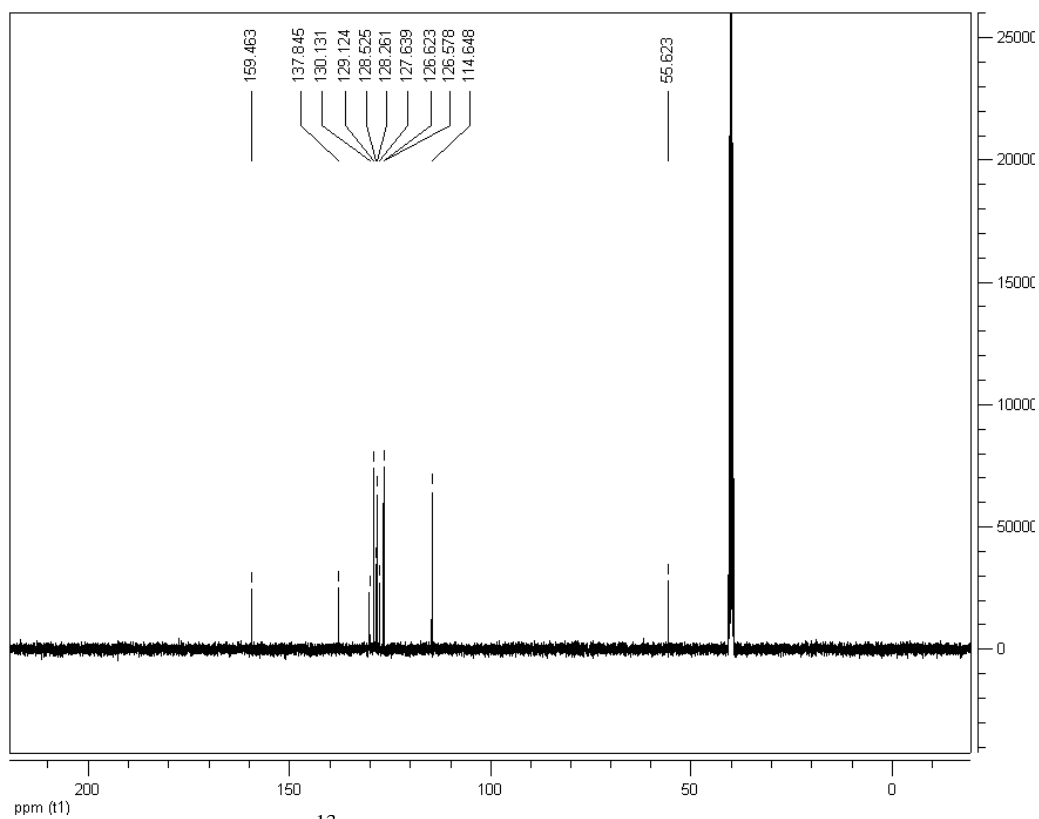
RMN del (*E*)-1-metoxi-4-estirilbenceno



RMN ^1H del (*E*)-1-metoxi-4-estirilbenceno

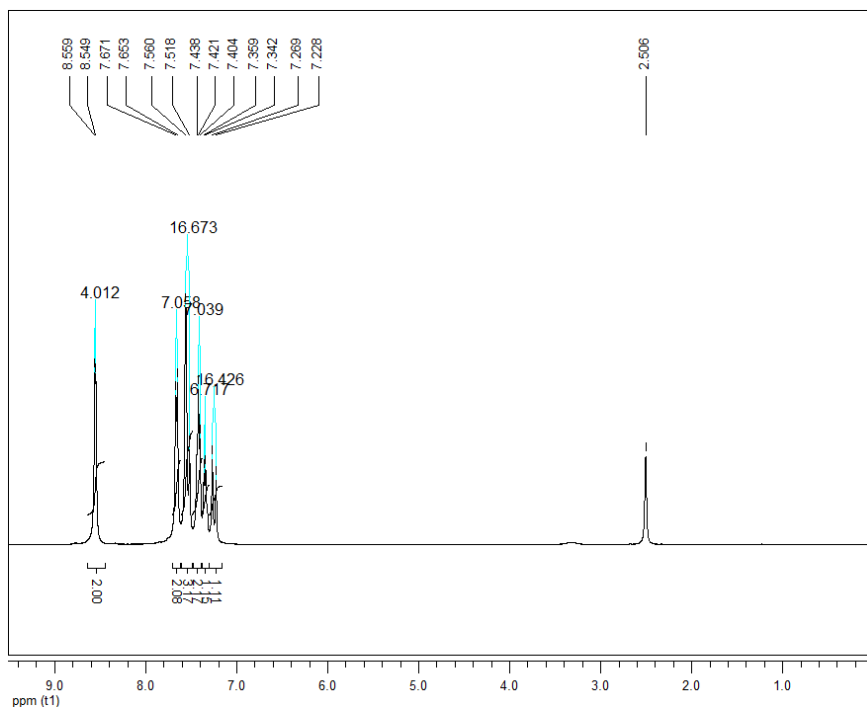


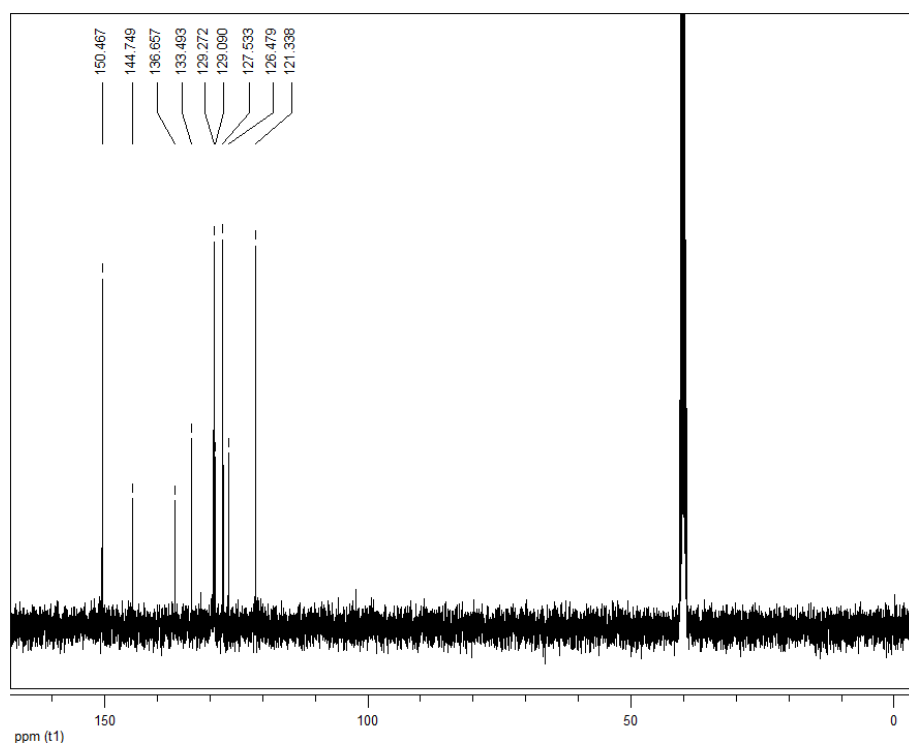
Ampliación del RMN ^1H del (*E*)-1-metoxi-4-estirilbenceno



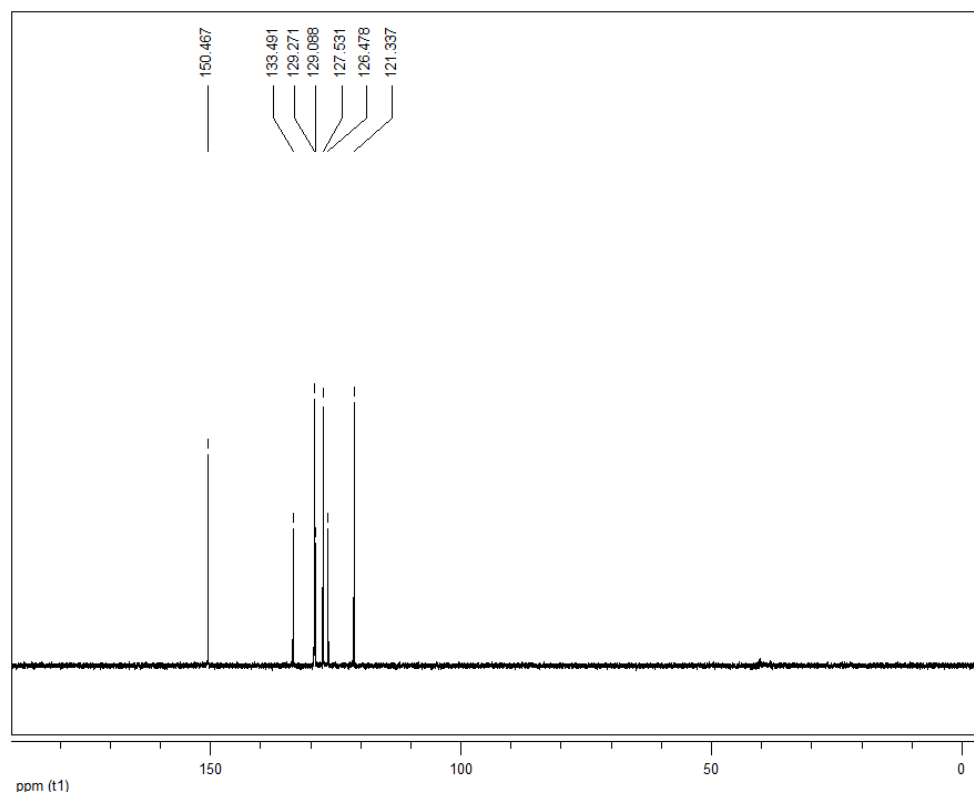
RMN ^{13}C del (*E*)-1-metoxi-4-estirilbenceno

RMN del (*E*)-4-ESTIRILPIRIDINA

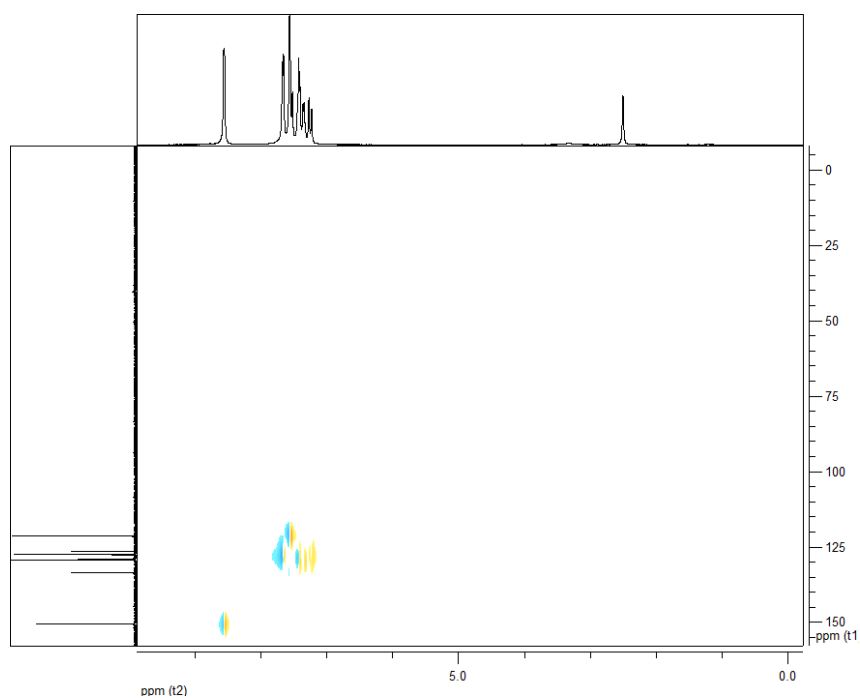




RMN ^{13}C de la 4-estirilpiridina

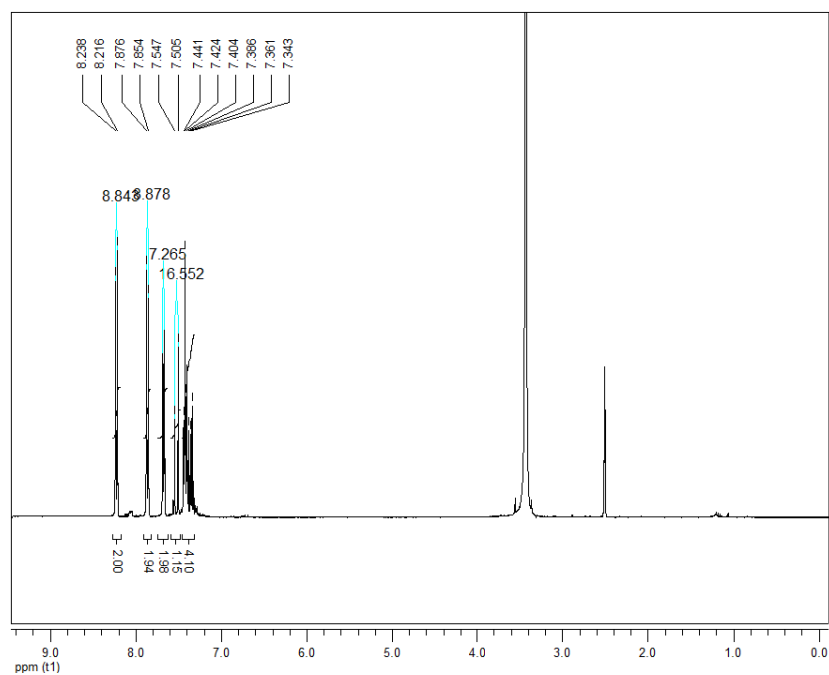


DEPT de la 4-estirilpiridina

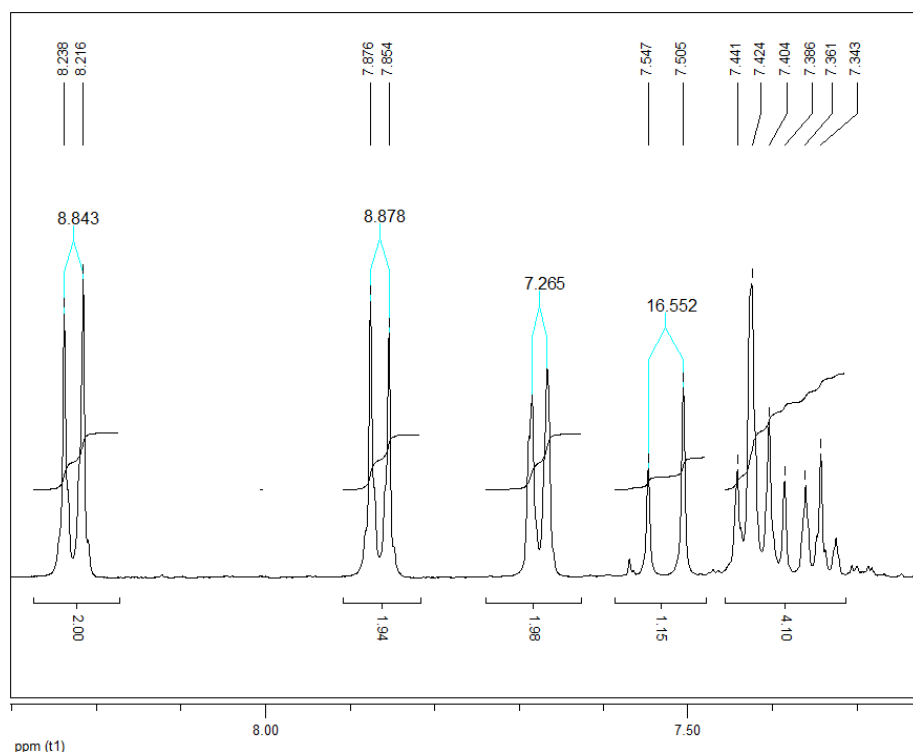


HSQC de la 4-estirilpiridina

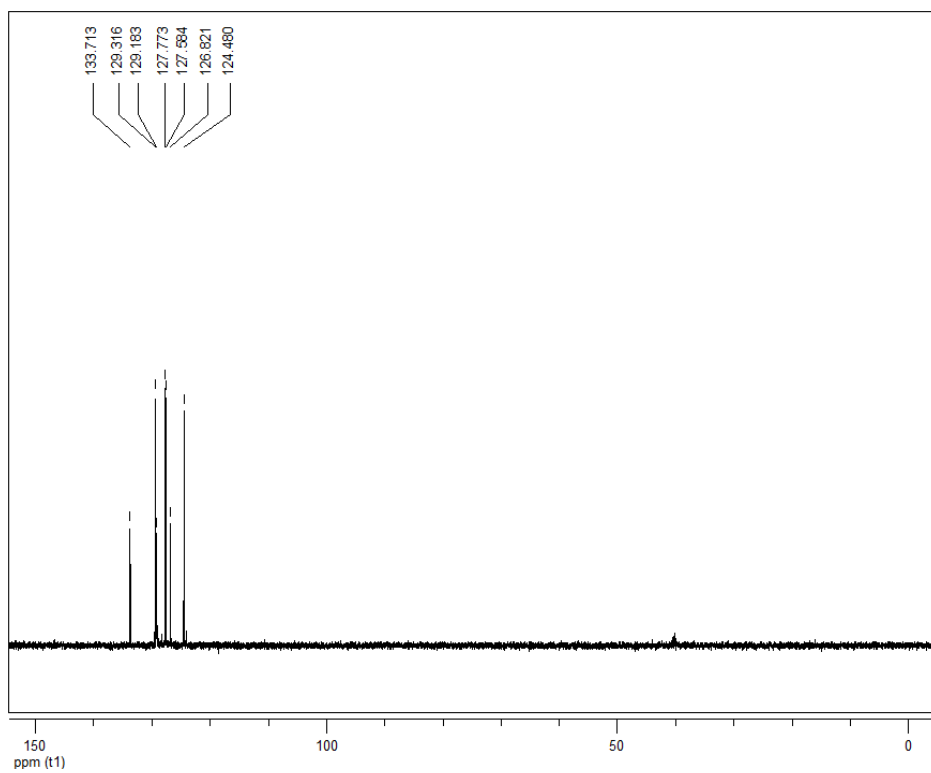
RMN del (*E*)-1-NITRO-4-ESTIRILBENCENO



RMN ^1H de la 1-nitro-4-estirilbenceno



Ampliación RMN ^1H de la 1-nitro-4-estirilbenceno



DEPT de la 1-nitro-4-estirilbenceno

1-(2-Aminophenyl)-3-(4-pyridyl)prop-2-en-1-one: a three-dimensional framework structure built from N—H···N, C—H···O and C—H··· π (arene) hydrogen bonds

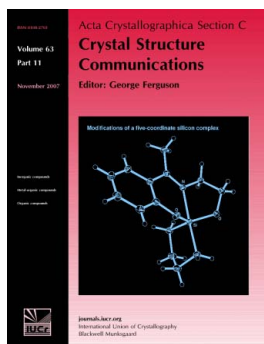
Fernando Cuenú, Rodrigo Abonía, Justo Cobo and Christopher Glidewell

Acta Cryst. (2010). **C66**, o589–o592

Copyright © International Union of Crystallography

Author(s) of this paper may load this reprint on their own web site or institutional repository provided that this cover page is retained. Republication of this article or its storage in electronic databases other than as specified above is not permitted without prior permission in writing from the IUCr.

For further information see <http://journals.iucr.org/services/authorrights.html>



Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications specializes in the rapid dissemination of high-quality studies of crystal and molecular structures of interest in fields such as chemistry, biochemistry, mineralogy, pharmacology, physics and materials science. The numerical and text descriptions of each structure are submitted to the journal electronically as a Crystallographic Information File (CIF) and are checked and typeset automatically prior to peer review. The journal is well known for its high standards of structural reliability and presentation. *Section C* publishes approximately 1000 structures per year; readers have access to an archive that includes high-quality structural data for over 10000 compounds.

Crystallography Journals **Online** is available from journals.iucr.org

1-(2-Aminophenyl)-3-(4-pyridyl)prop-2-en-1-one: a three-dimensional framework structure built from N—H···N, C—H···O and C—H··· π (arene) hydrogen bonds

Fernando Cuenú,^a† Rodrigo Abonía,^a Justo Cobo^b and Christopher Glidewell^{c*}

^aDepartamento de Química, Universidad de Valle, AA 25360 Cali, Colombia,

^bDepartamento de Química Inorgánica y Orgánica, Universidad de Jaén, 23071 Jaén, Spain, and ^cSchool of Chemistry, University of St Andrews, Fife KY16 9ST, Scotland

Correspondence e-mail: cg@st-andrews.ac.uk

Received 21 September 2010

Accepted 11 October 2010

Online 6 November 2010

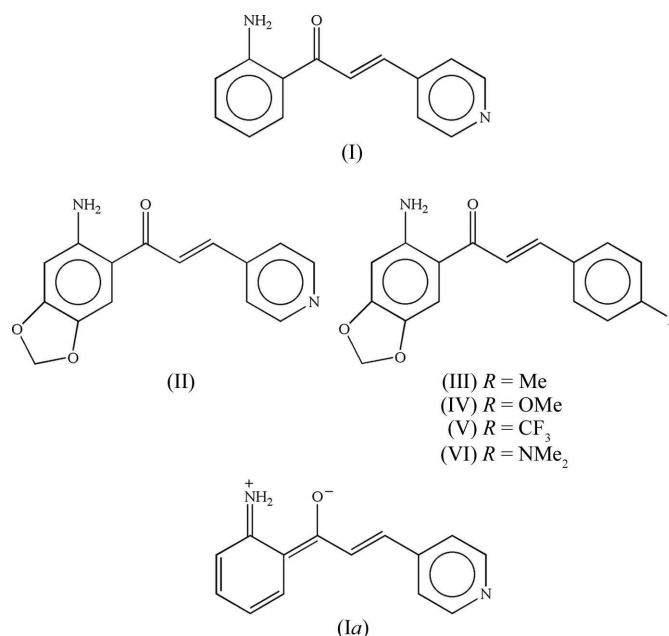
The intramolecular dimensions of the title compound, C₁₄H₁₂N₂O, provide evidence for a polarized electronic structure. The molecule, which is almost completely planar, contains an intramolecular N—H···O hydrogen bond, and the molecules are linked by a combination of N—H···N, C—H···O and C—H··· π (arene) hydrogen bonds to form a three-dimensional framework structure.

Comment

Chalcones (1,3-diarylpropenones) are very versatile synthetic intermediates (Awad *et al.*, 1960; Carrie & Rochard, 1963; Coudert *et al.*, 1988; Insuasty *et al.*, 1992, 1997; Kolos *et al.*, 1996). We report here the molecular and supramolecular structure of the title compound, (I) (Fig. 1), which we compare with the structure of the related compound 1-(6-amino-1,3-benzodioxol-5-yl)-3-(4-pyridyl)prop-2-en-1-one, (II) (Cuervo *et al.*, 2007), which is itself closely related to the series of compounds (III)–(V) (Low *et al.*, 2004) and (VI) (Low *et al.*, 2002) (see scheme). 2-Aminochalcones are key intermediates in the synthesis of 6,7-methylenedioxytetrahydroquinolin-4-ones, compounds with interesting biological and pharmacological properties (Prager & Thredgold, 1968; Donnelly & Farrell, 1990; Kurasawa *et al.*, 2002), while more generally, many compounds, both synthetic and naturally occurring, containing the 1,3-dioxolyl group are of importance because of their pharmacological properties (Krause & Goeber, 1972; Ohta & Kimoto, 1976; Ma *et al.*, 1987; Gabrielsen *et al.*, 1992).

† Present address: Laboratorio de Química Inorgánica y Catálisis, Universidad del Quindío, Cra 15, Cll 12N Armenia, Colombia.

Compound (I) crystallizes in the space group *C2/c* with *Z'* = 1, whereas the closely related compound (II) crystallizes with *Z'* = 2 in the space group *P1̄*, where the pattern of hydrogen bonding clearly rules out any possibility of additional crystallographic symmetry (Cuervo *et al.*, 2007). The molecule of (I) is very nearly planar, as indicated by the key torsion angles (Table 1). For the molecular fragment between atoms C11 and N34 (Fig. 1), the maximum deviations from the mean plane through the non-H atoms are 0.069 (2) Å for atom O1 and 0.050 (2) Å for atom C11. The dihedral angle between this plane and that of the C11–C16 ring is only 8.62 (9)°. As in compounds (II)–(VI) (Cuervo *et al.*, 2007; Low *et al.*, 2004), there is an intramolecular N—H···O hydrogen bond in (I), forming an *S*(6) motif (Bernstein *et al.*, 1995), and this may have some influence on the overall molecular conformation.



A more significant factor influencing the conformation of (I) may be the electronic polarization indicated by the intramolecular distances (Table 1). Within the C11–C16 ring, the C13–C14 and C15–C16 distances are significantly shorter than the other C–C distances, indicating some degree of *o*-quinonoid bond fixation. In addition, the exocyclic bonds

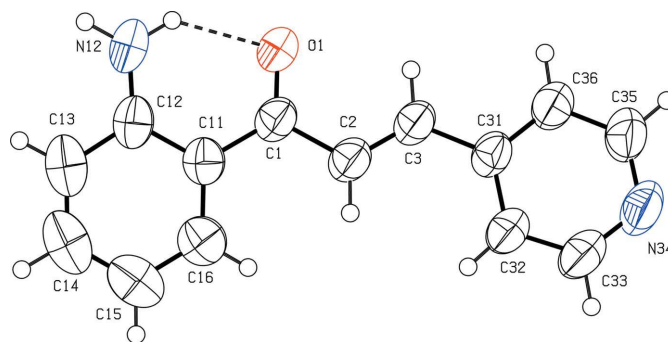
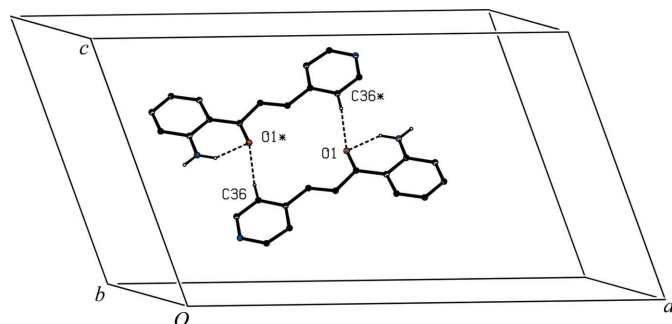


Figure 1

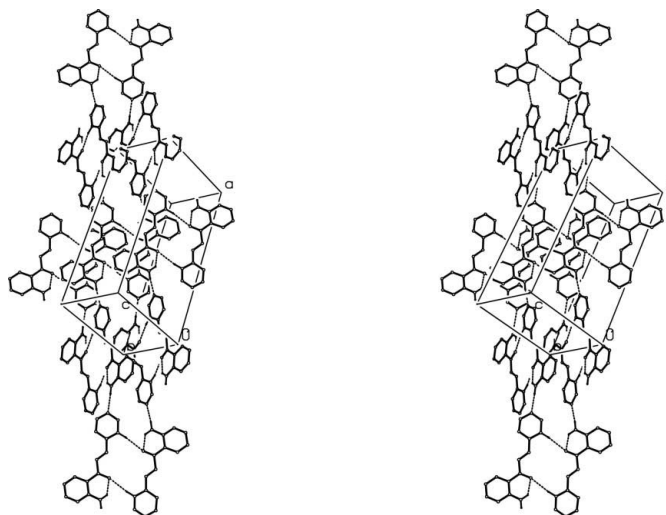
The molecular structure of (I), showing the atom-labelling scheme and the intramolecular N—H···O hydrogen bond (dashed line). Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

**Figure 2**

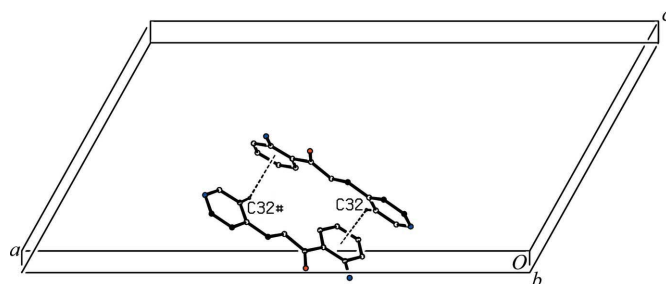
Part of the crystal structure of (I), showing the formation of a cyclic centrosymmetric dimer built from paired C—H...O hydrogen bonds. For the sake of clarity, H atoms bonded to C atoms but not involved in the motif shown have been omitted. Atoms marked with an asterisk (*) are at the symmetry position $(1 - x, 2 - y, 1 - z)$.

C12—N12 and C11—C1 are both short for their types [mean values (Allen *et al.*, 1987) = 1.355 and 1.488 Å, respectively; lower quartile values = 1.340 and 1.468 Å, respectively]. Similar patterns were observed for the C—C and C—N distances in each of (II)–(VI) (Cuervo *et al.*, 2007; Low *et al.*, 2002, 2004). However, the C1—O1 distance in (I) is not particularly long compared with those in (II)–(VI), which range from 1.237 (2) to 1.253 (2) Å, with a mean of 1.245 Å, for ten independent values [compounds (II), (V) and (VI) all crystallize with $Z' = 2$, while there are two polymorphs of (IV), one monoclinic and the other triclinic, with $Z' = 1$ and 2, respectively]. These observations indicate the charge-separated form (Ia) as a significant contributor to the overall electronic structure. Form (Ia) is certainly consistent with the near coplanarity observed between the C11—C16 ring and the rest of the molecular structure, despite the rather short intramolecular H2...H16 distance of only 2.04 Å. By way of comparison, the corresponding intramolecular distance involving the pyridyl ring, H2...H32, is somewhat longer at 2.26 Å, even though the pyridyl ring is effectively coplanar with the spacer unit containing atoms C1—C3. It is tempting, therefore, to interpret the orientation of the C11—C16 ring in terms of the competing effects of the intramolecular hydrogen bond and the electronic polarization on the one hand, and a repulsive intramolecular H...H contact on the other.

The molecules of (I) are linked by N—H...N, C—H...O and C—H... π (arene) hydrogen bonds, the first two of which are almost linear (Table 2). It is convenient to consider as the basic building block in the hydrogen-bonded structure the cyclic centrosymmetric $R_2^2(14)$ dimer unit built from paired C—H...O hydrogen bonds (Fig. 2). The reference dimer is centred at $(\frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2})$ and is directly linked, by means of N—H...N hydrogen bonds, to four further dimers, centred at $(0, \frac{3}{2}, 0)$, $(0, \frac{3}{2}, 0)$, $(1, \frac{1}{2}, 1)$ and $(1, \frac{1}{2}, 1)$, so forming a sheet lying parallel to $(10\bar{1})$ (Fig. 3). In addition to the $S(6)$ rings, the sheet contains equal numbers of centrosymmetric large and small rings, arranged alternately in a chess-board fashion. The small rings are of $R_2^2(14)$ type. If the large rings are taken to include the intramolecular hydrogen bond, then they are of $R_{10}^8(38)$ type, otherwise they are of $R_6^6(42)$ type. The C—H... π (arene) hydrogen bond links a pair of molecules related by a twofold

**Figure 3**

A stereoview of part of the crystal structure of (I), showing the formation of a hydrogen-bonded sheet parallel to $(10\bar{1})$ and containing N—H...O, N—H...N and C—H...O hydrogen bonds. For the sake of clarity, H atoms bonded to C atoms but not involved in the motifs shown have been omitted.

**Figure 4**

Part of the crystal structure of (I), showing the formation of a cyclic dimer built from paired C—H... π (arene) hydrogen bonds. For the sake of clarity, H atoms not involved in the motif shown have been omitted. The atom marked with a hash (#) is at the symmetry position $(1 - x, y, \frac{1}{2} - z)$.

rotation axis into another type of cyclic dimer (Fig. 4). The effect of this cyclic motif is to link each $(10\bar{1})$ sheet to the two adjacent sheets, so linking the molecules into a continuous three-dimensional framework structure.

It is of interest briefly to compare the hydrogen-bonded structure of (II) (Cuervo *et al.*, 2007) with that reported here for (I). The close similarity between the molecular constitutions of (I) and (II) might have been expected to lead to some similarities in their modes of intermolecular aggregation, but in fact the aggregation in (I) and (II) is very different. As noted above, (II) crystallizes with $Z' = 2$, and each of the two independent molecules is linked by a combination of N—H...N and C—H...O hydrogen bonds, just as in (I), although C—H... π (arene) hydrogen bonds are absent from the structure of (II). However, each of the independent molecules forms an independent substructure, with no hydrogen bonds between molecules of the two types. More striking is the difference between the two substructures: one consists of a chain of edge-fused $R_2^2(14)$ and $R_6^4(16)$ rings, while the other consists of sheets containing equal numbers of $S(6)$ and $R_5^4(33)$

rings (Cuervo *et al.*, 2007). Thus, the only point of similarity between the hydrogen-bonded structures of (I) and (II) lies in the formation of centrosymmetric $R_2^2(14)$ rings containing paired C—H...O hydrogen bonds, as formed by (I) and by one of the molecular types in (II). It is thus worth emphasizing that the molecular constitutions of (I) and (II) differ only by the presence in (II) of a fused dioxolane ring, which does not occupy any of the hydrogen-bonding sites utilized in (I). While this additional ring participates in sheet formation in (II), it plays no role in the formation of the chain of edge-fused rings. This chain in (II) is built from two hydrogen bonds, one each of N—H...N and C—H...O types, which utilize exactly the same atoms as donors and acceptors as those in (I), except that these hydrogen bonds are mediated by different symmetry operators in the two compounds, consequent upon their different space groups.

Experimental

A mixture of 2'-aminoacetophenone (2.8 mmol), pyridine-4-carbaldehyde (2.8 mmol), ethanol (10 ml) and 20% aqueous sodium hydroxide solution (0.5 ml) was heated under reflux for 20 min. The mixture was cooled to ambient temperature, and the resulting solid precipitate was collected by filtration, washed successively with ethanol (2 × 0.5 ml) and water (2 × 0.5 ml), and finally dried under reduced pressure to yield the title compound as an orange solid (yield 82%; m.p. 440 K). MS (70 eV) m/z (%): 224 (23) (M^+), 223 (12), 195 (8), 146 (100). Crystals of (I) suitable for single-crystal X-ray diffraction were grown by slow evaporation, at ambient temperature and in air, of a solution in ethanol.

Crystal data

$C_{14}H_{12}N_2O$	$V = 2305.2$ (8) Å ³
$M_r = 224.26$	$Z = 8$
Monoclinic, $C2/c$	Mo $K\alpha$ radiation
$a = 27.922$ (6) Å	$\mu = 0.08$ mm ⁻¹
$b = 6.4261$ (8) Å	$T = 296$ K
$c = 14.668$ (3) Å	$0.30 \times 0.17 \times 0.16$ mm
$\beta = 118.849$ (18)°	

Data collection

Bruker–Nonius KappaCCD area-detector diffractometer	17566 measured reflections
Absorption correction: multi-scan (SADABS; Sheldrick, 2003)	2141 independent reflections
$T_{\min} = 0.954$, $T_{\max} = 0.987$	1403 reflections with $I > 2\sigma(I)$
	$R_{\text{int}} = 0.036$

Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.049$	154 parameters
$wR(F^2) = 0.126$	H-atom parameters constrained
$S = 1.08$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.13$ e Å ⁻³
2141 reflections	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.15$ e Å ⁻³

All H atoms were located in difference maps and then treated as riding. H atoms bonded to C atoms were permitted to ride in geometrically idealized positions, with C—H = 0.93 Å and $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$. The H atoms bonded to atom N12 were permitted to ride at the positions deduced from the difference maps, with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{N})$, giving N—H = 0.88 Å.

Data collection: COLLECT (Nonius, 1999); cell refinement: DIRAX/LSQ (Duisenberg *et al.*, 2000); data reduction: EVALCCD

Table 1

Selected geometric parameters (Å, °).

C11—C12	1.409 (3)	C12—N12	1.331 (3)
C12—C13	1.395 (3)	C1—C11	1.452 (3)
C13—C14	1.338 (3)	C1—O1	1.224 (2)
C14—C15	1.374 (3)	C1—C2	1.473 (2)
C15—C16	1.356 (3)	C2—C3	1.299 (2)
C16—C11	1.392 (3)	C3—C31	1.451 (2)
C12—C11—C1—C2	169.49 (17)	C1—C2—C3—C31	−178.49 (18)
C11—C1—C2—C3	−178.21 (18)	C2—C3—C31—C32	2.6 (3)

Table 2

Hydrogen-bond geometry (Å, °).

Cg1 represents the centroid of the C11—C16 ring.

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N12—H12A...O1	0.88	1.93	2.621 (3)	134
N12—H12B...N34 ⁱ	0.88	2.10	2.982 (3)	174
C36—H36...O1 ⁱⁱ	0.93	2.36	3.283 (3)	170
C32—H32...Cg1 ⁱⁱⁱ	0.93	2.87	3.611 (3)	137

Symmetry codes: (i) $x + \frac{1}{2}, -y + \frac{3}{2}, z + \frac{1}{2}$; (ii) $-x + 1, -y + 2, -z + 1$; (iii) $-x + 1, y, -z + \frac{1}{2}$.

(Duisenberg *et al.*, 2003); program(s) used to solve structure: SIR2004 (Burla *et al.*, 2005); program(s) used to refine structure: SHELXL97 (Sheldrick, 2008); molecular graphics: PLATON (Spek, 2009); software used to prepare material for publication: SHELXL97 and PLATON.

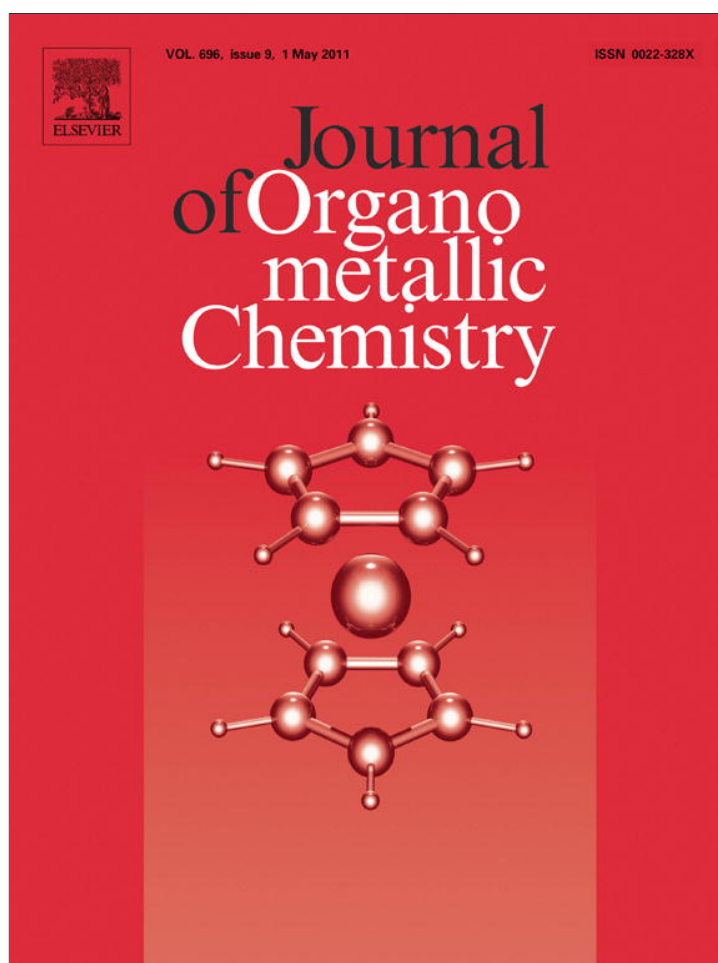
The authors thank the Centro de Instrumentación Científico-Técnica of the Universidad de Jaén and the staff for the data collection. JC thanks the Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa (Junta de Andalucía, Spain), the Universidad de Jaén (project reference UJA_07_16_33) and the Ministerio de Ciencia e Innovación (project reference SAF2008-04685-C02-02) for financial support. RA and FC thank the Universidad del Valle and the Universidad del Quindío for financial support.

Supplementary data for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: EG3062). Services for accessing these data are described at the back of the journal.

References

- Allen, F. H., Kennard, O., Watson, D. G., Brammer, L., Orpen, A. G. & Taylor, R. (1987). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. S1–19.
- Awad, W., El-Newehy, M. & Selim, F. (1960). *J. Org. Chem.* **25**, 1333–1336.
- Bernstein, J., Davis, R. E., Shimoni, L. & Chang, N.-L. (1995). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34**, 1555–1573.
- Burla, M. C., Caliendo, R., Camalli, M., Carrozzini, B., Cascarano, G. L., De Caro, L., Giacovazzo, C., Polidori, G. & Spagna, R. (2005). *J. Appl. Cryst.* **38**, 381–388.
- Carrie, R. & Rochard, J. (1963). *C. R. Acad. Sci.* **257**, 2849–2851.
- Coudert, P., Couquelet, J. & Tronche, P. (1988). *J. Heterocycl. Chem.* **25**, 799–802.
- Cuervo, P., Abonía, R., Cobo, J., Low, J. N. & Glidewell, C. (2007). *Acta Cryst.* **C63**, o99–o101.
- Donnelly, J. A. & Farell, D. F. (1990). *Tetrahedron*, **46**, 885–894.
- Duisenberg, A. J. M., Hooft, R. W. W., Schreurs, A. M. M. & Kroon, J. (2000). *J. Appl. Cryst.* **33**, 893–898.

- Duisenberg, A. J. M., Kroon-Batenburg, L. M. J. & Schreurs, A. M. M. (2003). *J. Appl. Cryst.* **36**, 220–229.
- Gabrielsen, B., Monath, T., Huggins, J., Kefauver, D., Pettit, G., Groszek, G., Hollingshead, M., Kirs, J. & Shannon, W. (1992). *J. Nat. Prod.* **55**, 1569–1581.
- Insuasty, B., Abonía, R. & Quiroga, J. (1992). *An. Quim.* **88**, 718–720.
- Insuasty, B., Quiroga, J. & Meier, H. (1997). *Trends Heterocycl. Chem.* **5**, 83–89.
- Kolos, N., Orlov, V., Arisa, D., Shishkin, O., Struchkov, T. & Vorobiova, N. (1996). *Khim. Geterotsikl. Soedin.* pp. 87–95.
- Krause, W. & Goeber, B. (1972). *Pharmazie*, **27**, 419–420.
- Kurasawa, Y., Tsuruoka, A., Rikiishi, N., Fujiwara, N., Okamoto, Y. & Kim, H. S. (2002). *J. Heterocycl. Chem.* **37**, 791–798.
- Low, J. N., Cobo, J., Nogueras, M., Cuervo, P., Abonia, R. & Glidewell, C. (2004). *Acta Cryst.* **C60**, o744–o750.
- Low, J. N., Cobo, J., Nogueras, M., Sánchez, A., Albornoz, A. & Abonia, R. (2002). *Acta Cryst.* **C58**, o42–o45.
- Ma, G., Li, H., Huang, H., Yan, L. & Hong, S. (1987). *Zhongcaoyao*, **18**, 342–345.
- Nonius (1999). *COLLECT*. Nonius BV, Delft, The Netherlands.
- Ohta, S. & Kimoto, S. (1976). *Chem. Pharm. Bull.* **24**, 2977–2984.
- Prager, R. & Thredgold, M. (1968). *Aust. J. Chem.* **21**, 229–241.
- Sheldrick, G. M. (2003). *SADABS*. Version 2.10. University of Göttingen, Germany.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
- Spek, A. L. (2009). *Acta Cryst.* **D65**, 148–155.



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/copyright>



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Organometallic Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jorgchem



Synthesis, structural elucidation and catalytic activity toward a model Mizoroki–Heck C–C coupling reaction of the pyrazolic Tröger's base $\text{Pd}_4\text{Cl}_8(\text{PzTB})_2$ complex

Fernando Cuenú^{a,b}, Rodrigo Abonia^{b,*}, Alberto Bolaños^b, Armando Cabrera^c

^a Laboratorio de Química Inorgánica y Catálisis, Programa de Química, Universidad del Quindío, Avenida Bolívar Calle 12 Norte, Armenia, Colombia

^b Departamento de Química, Universidad del Valle, A.A. 25360, Cali, Colombia

^c Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510 México D.F., Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 February 2011

Accepted 14 February 2011

Keywords:

Palladium(II) complexes

Tröger's base

Pyrazole derivatives

Metallomacrocycles

Stilbenes

Mizoroki–Heck reaction

ABSTRACT

The synthesis of a novel palladium (II) complex $\text{Pd}_4\text{Cl}_8(\text{PzTB})_2$, where PzTB is a pyrazole Tröger's base analogue ligand is reported. A complete structure elucidation of the complex was achieved by spectroscopic and crystallographic data, exhibiting a metallomacrocyclic supramolecular structure and a planar-square geometry on each palladium atom. This complex exhibited also a high activity and selectivity toward a model Mizoroki–Heck C–C coupling reaction of styrene with some iodobenzene derivatives.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Tröger's base (Fig. 1), is a compound with a bridged and rigid V-shaped methanodiazocine skeleton and has been recognized as the first chiral tertiary amines which could be resolved [1,2]. Tröger's base has gained importance in the study of CH– π interactions [3], host molecules and molecular tweezers [4], and cyclophanes [5]. Also they have been considered as potential N-based ligand for the synthesis of transition metal complexes. In this sense, complexes type $\text{TB} \cdot 2\text{MCl}_3$ **2** with [(M = Rh(III) and Ir(III))], previously reported by Golberg and Alper [6], constituted the first example where a TB was used as a N-based ligand (Fig. 1). Some other examples like Rh (I) metallomacrocycles [7], Ru(II) complexes based on phenanthroline [8], and Pd(II) self-assembled complexes [9] have been reported.

Palladium-catalyzed Mizoroki–Heck type reaction is the most efficient route for the vinylation of aryl/vinyl halides or triflates involving the formation of a new C–C bond [10]. Among various commonly used reactions for C–C coupling (viz. Mizoroki–Heck, Suzuki, Stille and Sonogashira reactions), perhaps the Mizoroki–Heck is the most attractive organic reaction catalyzed by

palladium complexes to produce chemicals for advanced synthesis of pharmaceuticals and natural products [11].

Continuing with our current studies on the synthesis and chemical properties of novel Tröger's bases [12], we were interested to evaluate the ability of complexation of a new pyrazolic Tröger's base (PzTB) toward the Pd(II) metal ion, on the structural elucidation of the novel palladium complex that was formed and in evaluating its catalytic potentiality through a model Mizoroki–Heck C–C coupling reaction.

2. Results and discussion

Based on the stoichiometry established for complex **2** [6], the treatment of $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ **3** [13] (2 eq) with the pyrazolic Tröger's

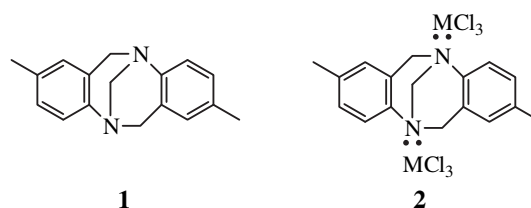
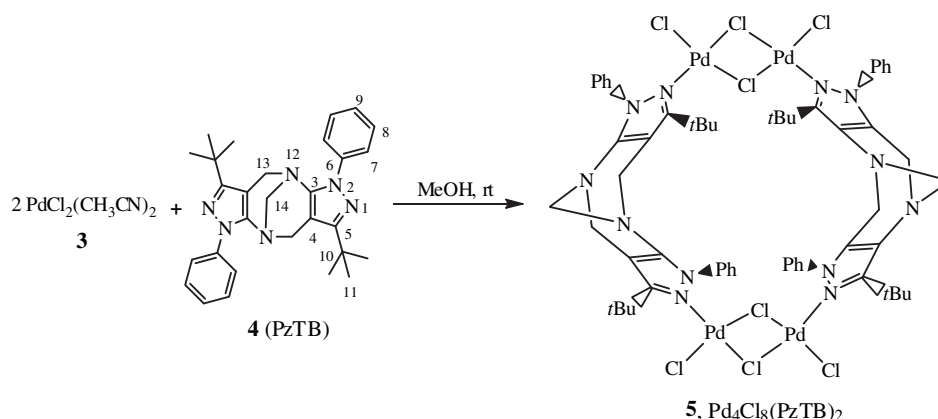


Fig. 1. Original Tröger's base **1** and the first transition metal complexes **2** bearing a Tröger's base as a N-based ligand.

* Corresponding author. Fax: +57 2 3393248.

E-mail address: rodrigo.abonia@correounivalle.edu.co (R. Abonia).



Scheme 1. Synthesis of the new Pd(II) complex **5** bearing the pyrazolic Tröger's base **4** as N-based ligand.

base, PzTB **4** [12], (1 eq), at ambient temperature and using MeOH as solvent afforded complex **5** as a red precipitate air stable, non-hygroscopic and soluble in CHCl_3 , CH_2Cl_2 and DMSO (Scheme 1). The elemental analyses indicated that there are two palladium atoms for each molecule of the PzTB **4** in the structure of complex **5**, similarly as was found for complex **2** [6].

The IR spectrum of complex **5** showed new absorption bands and significant differences with respect to the IR of the free PzTB ligand **4**, indicating the formation of a new product. Table 1 summarizes the main absorption bands observed for both free and Pd-complexed PzTB ligand **4**.

According to the literature, halogens frequently tend to form bridges with two metal atoms and generally bridging M–X stretching frequencies [$\nu_b(\text{M–X})$] are lower than terminal M–X stretching frequencies [$\nu_t(\text{M–X})$] [14]. In addition, *trans*-planar $\text{M}_2\text{X}_4\text{L}_2$ -type complexes with C_{2h} symmetry, exhibit three IR active $\nu(\text{M–X})$ absorption bands [i.e. one $\nu_t(\text{M–X})$ and two $\nu_b(\text{M–X})$] in the range of $360\text{--}294\text{ cm}^{-1}$ [15]. In the lower-frequencies region of the IR spectrum of complex **5** (Fig. 2), an absorption was observed at 369 cm^{-1} which could be assigned to the $\nu_t(\text{M–X})$ mode, as well as, two absorption bands at 349 cm^{-1} and 308 cm^{-1} , respectively, which could be assigned to the two $\nu_b(\text{M–X})$ modes. The second band (i.e. 349 cm^{-1}) is frequently related to a $\nu_b(\text{M–X})$ *trans* to X

mode whereas the last one (i.e. 308 cm^{-1}) is related to a $\nu_b(\text{M–X})$ *trans* to (PzTB) mode since it is sensitive to the nature of the ligand [15]. These findings suggest initially a planar geometry around each Pd metal atom and their four ligands in complex **5**, as well as, the existence of a terminal Pd–Cl and two bridging Pd–Cl bonds in its structure, in agreement with the literature [15]. Finally, the absorption band at 258 cm^{-1} is assigned to a Pd–N stretching frequency.

As expected, the NMR spectra of complex **5** showed the same number of protons (with the same splitting pattern), and carbon atoms as the free ligand. Table 2 summarizes the comparison of the most relevant NMR signals observed for the both free and complexed PzTB ligand.

The ligand **4** possesses three types of nitrogen atoms (i.e. 1-N, 2-N and 12-N, see Scheme 1), from which 1-N and 12-N are suitable for coordination to the metal. In contrast to that observed for complex **2**, the proton and carbon atom NMR signals of the 13- and 14-methylene groups were not significantly shifted by complexation of the metal to the PzTB ligand **4**, as shown in Table 2. This finding may indicate a different coordination place of the Pd atoms to the PzTB ligand **4** with respect to complex **2**. To confirm without ambiguity the structure of complex **5**, single crystals suitable for X-ray diffraction were grown from a mixture of CH_2Cl_2 /pentane. The X-ray diffractograms (see Fig. 3), showed that the metals are coordinated to the pyrazolic 1-N nitrogen atoms of **4** but not to the 12-N atoms in agreement with that observed by NMR.

Since the PzTB ligand **4** possesses two pyrazolic 1-N nitrogen atoms diametrically opposed and equivalent between them, PzTB **4** behaves as a bridged ligand, therefore, it coordinates two palladium ions, where each ion is dimerized obeying the 18 electron rule. Thus, generating a square-planar geometry around each palladium atom, with each one bonded to two bridged chloride ligands, to a terminal chloride and to a PzTB ligand **4**. The four bonding angles N1–Pd1–Cl2, N1–Pd1–Cl3, Cl1–Pd1–Cl3 and Cl2–Pd1–Cl1 with comparable values of $91.16(9)^\circ$, $90.66(9)^\circ$, $86.49(4)^\circ$ and $91.87(4)^\circ$ respectively, confirm the square-planar geometry of each Pd atom in the complex **5** (see Fig. 3 and Table 4). Interestingly, the supramolecular structure of complex **5** corresponded to a metal-lomacrocyclic conformed by four palladium atoms, eight chlorines and two bridged PzTB ligands, as shown in (Fig. 3). According to our knowledge there are very few examples in the literature of metal-lomacrocyclics bearing a Tröger's base as ligand [7,9,16].

2.1. Reactivity toward the C–C coupling reaction

In a preliminary study, complex **5** was probed as catalyst for a C–C coupling Mizoroki–Heck type reaction between styrene and

Table 1
Main IR absorption bands for the free and Pd-complexed PzTB ligand **4**.

IR absorption bands (cm^{-1}) ^a	
Free ligand	Pd-complexed ligand
3069 (s)	3052 (s)
3036 (s)	—
2964 (b)	2966 (b)
2869 (m)	2871 (m)
1667 (b)	1648 (b)
1597 (b)	1587 (m)
—	1517 (m)
1499 (b)	1491 (m)
1449 (m)	1456 (b)
1376 (b)	1387 (m)
1346 (b)	1356 (m)
1300 (m)	1287 (s)
—	1208 (m)
1144 (m)	1149 (b)
995 (m)	963 (s)
754 (b)	748 (b)
690 (m)	692 (m)

^a (s), (m) and (b) refers to short, medium and broad size bands respectively.

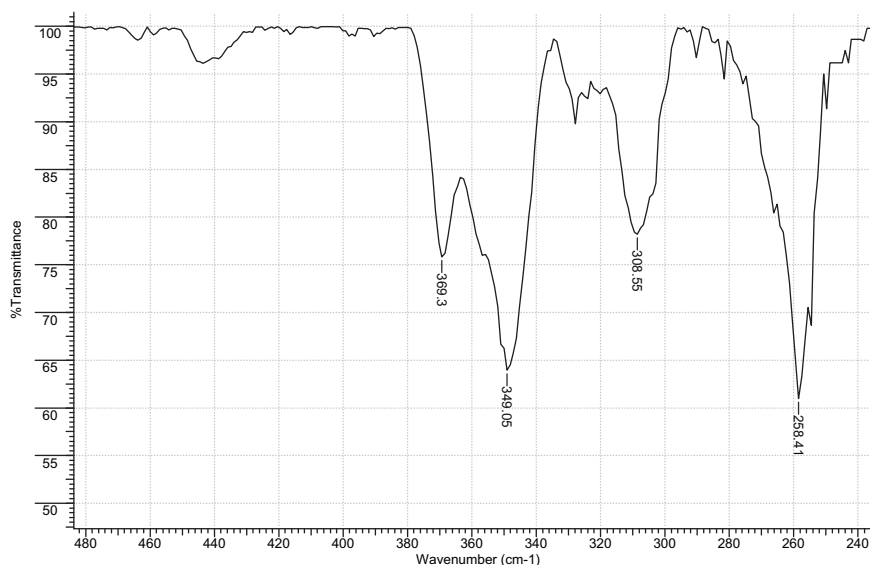


Fig. 2. Lower-frequencies region of the IR spectrum of compound 5.

three different iodobenzene derivatives (i.e. iodobenzene, 4-iodoanisole and 4-iodonitrobenzene), as a model experiment to evaluate the catalytic ability of this complex (Scheme 2, see Table 3 and experimental).

Interestingly, compound 5 presented high catalytic activity and considerable selectivity towards the C–C coupling products, especially towards the formation of *trans*-stilbene derivatives, as shown in Table 3.

Table 2
Main ^1H and ^{13}C NMR signals for the free and complexed PzTB ligand 4.

^1H and ^{13}C NMR signals (ppm) in $\text{DMSO}-d_6$		
Type of signal	Free ligand	Pd–complexed ligand
11-H	1.09	1.06
13-Ha	3.69	3.66
13-Hb	4.36	4.34
14-H	4.31	4.30
C-5	156.5	156.0
C-10	33.3	32.7
C-11	29.6	29.0
C-13	47.4	48.9
C-14	67.8	67.2

The Table 3 also shows that the electron-donating OMe group decreased the reactivity of the aryl substrate (ArI) giving only a 76% of conversion after 3.5 h of reaction with TOF = 21.8. When X = H it had a major conversion (89%, TOF = 25.5) for the same giving time, but the strong electron-withdrawing NO_2 group increased significantly its reactivity and consequently the conversion was 100% with a TOF = 28.6 after 3.5 h. These findings are in agreement with previous reports about the substrate dependence [17], and with the proposed mechanism for the Mizoroki–Heck reactions [17a,18].

2.2. Effect of the complex:substrate ratio over the reactivity and selectivity of the complex 5

The (Fig. 4) shows that complex 5 is highly active toward the C–C coupling reaction between iodobenzene and styrene, reaching the 100% of conversion of iodobenzene into products during the first 100 min with a TOF = 29.5, for a complex:substrate ratio 1:2950. During the course of the reaction the selectivity toward the *trans*-stilbene and 1,1-diphenylethene was 89% and 11%, respectively.

When the complex:substrate ratio was increased to 1:19600 (Table 4, entry 2), the activity of the complex 5 increased too, reaching the 100% of conversion of iodobenzene in 435 min, with

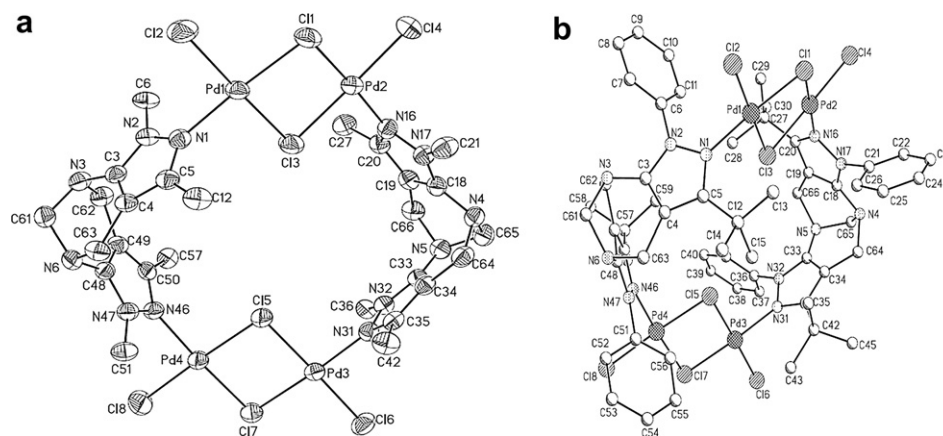
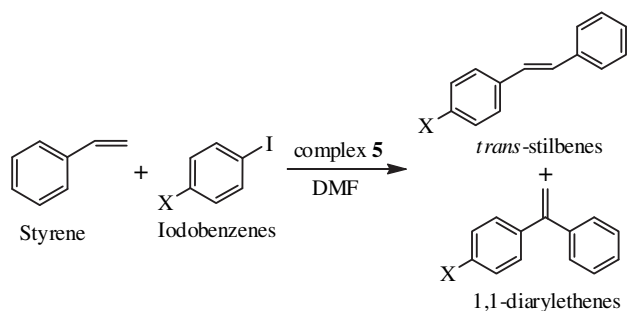


Fig. 3. ORTEP drawing of $\text{Pd}_4\text{Cl}_6(\text{PzTB})_2$ complex 5 with 50% probability ellipsoids. a) Hydrogen atoms, phenyl rings and solvent molecules have been omitted for clarity. b) Phenyl and *tert*-butyl groups are shown.



Scheme 2. General procedure for a model Mizoroki–Heck C–C coupling reaction.

a TOF of 45.0. The selectivity toward the *trans*-stilbene and 1,1-diphenylethene remained almost the same with respect to the above experiment (i.e. 88% and 11% respectively).

To determine the homogeneity of the catalyst **5**, an Hg drop test was carried out [19]. As shown in (Fig. 5), the reaction performed in the presence of an excess of mercury had a very similar behavior than when reaction was carried out without mercury as depicted in (Fig. 4). This experiment indicated that amalgamation of Pd particles and for instance poisoning of complex **5** do not proceeded in the course of the reaction, confirming a homogeneous character of catalyst **5**.

2.3. Effect of the temperature over the reactivity and selectivity of the complex **5**

From a comparative study to evaluate the effect of the variation of the temperature of reaction over the reactivity and selectivity of complex **5** maintaining the same catalyst:substrate ratio (i.e. 1:19600), we found that the increasing of the temperature from 90 °C, 120 °C–160 °C (Table 4, entries 1, 2 and 3) improved the reactivity of complex **5** showing TOF's of 12.1, 45.0 and 490.0 respectively. Interestingly the selectivity toward *trans*-stilbene kept almost the same in all three experiments (i.e. 92, 88 and 92% respectively), see Table 4.

Table 3

Mizoroki–Heck C–C coupling reaction of styrene with iodobenzene derivatives catalyzed by the $\text{Pd}_4\text{Cl}_8(\text{PzTB})_2$ complex **5**.

Entry			
Substituent	X = NO ₂	X = H	X = OMe
Total conversion (%)	100	89	76
Structure of products	Yield (%)	Yield (%)	Yield (%)
	93 ^a	90 ^a	89 ^a
	7	10	9
	0	0	2
TON	6000	5346	4580
TOF	28.6	25.5	21.8

Reaction conditions: 1.794 mmol of (iodobenzene, 4-iodonitrobenzene or 4-iodoanisole), styrene (2.602 mmol), Et₃N (2.152 mmol), palladium complex **5** (0.299 μmol). Temperature 120 °C, solvent DMF (10 mL), reaction time 3.5 h (210 min), catalyst:substrate ratio 1:6000.

^a *trans*-stilbene isomer. TON = mol of product/mol Pd. TOF = TON/min.

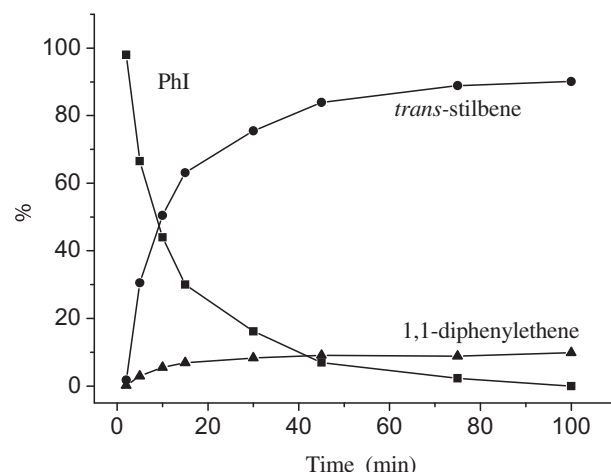


Fig. 4. Kinetic behavior for the Mizoroki–Heck C–C coupling reaction of iodobenzene and styrene catalyzed by complex **5**. Reaction conditions: iodobenzene (1.794 mmol), styrene (2.602 mmol), Et₃N (2.152 mmol), complex **5** (0.609 μmol), temperature 120 °C, solvent DMF (10 mL), catalyst:substrate ratio 1:2950, TOF = 29.5.

As shown in Table 4, complex **5** worked efficiently even at 160 °C. In contrast, it has been reported that the efficiency of monodentate PPh₃-based Pd complexes used as catalyst for Mizoroki–Heck C–C coupling reactions commonly decreases their activities when temperature exceeds 140 °C. This drawback is frequently associated with oxidation processes of the phosphorous in such ligands [20].

In a final experiment, we evaluated the activity of the phosphine-based ligand complex $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ as catalyst for our model Mizoroki–Heck reaction, (Table 4, entry 4), in comparison with complex **5** (Table 4, entry 2). It is observed that the selectivities toward *trans*-stilbene and 1,1-diphenylethene were almost the same for both catalysts (i.e. 88:12 and 88:11 respectively). However, the reactivity of complex **5** was higher (100% conversion) than $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (86% of conversion) for the same giving reaction time, even with a higher catalyst:substrate ratio (i.e. 1:19600, TOF = 45.0 for complex **5** vs 1:1000, TOF = 2.9 for $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$).

3. Conclusions

We established that the reaction of the starting compound $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ with a pyrazolic Tröger's base (PzTB) readily afforded the new (2:1) $\text{Pd}_4\text{Cl}_8(\text{PzTB})_2$ complex **5**. The supramolecular structure of this complex interestingly corresponded to a metal-macrocycle conformed by four palladium atoms, each of them possessing a planar-square geometry, and bonded to two bridged PzTB ligands. Complex **5** displayed high catalytic activity and considerable selectivity towards the formation of *trans*-stilbenes from a model Mizoroki–Heck C–C coupling reaction of styrene with iodobenzene derivatives. The mercury drop test confirmed that complex **5** behaved as a homogeneous catalyst during the course of the Mizoroki–Heck C–C coupling reactions performed. Further kinetic studies directed to establish the reaction mechanism are currently in progress.

4. Experimental section

4.1. Solvent and starting materials

All chemicals palladium chloride, iodobenzene, 4-iodoanisole, ; 4-iodo-nitrobenzene, styrene, triethylamine (Et₃N), N,N-dimethylformamide (DMF), phenylhydrazine, 4,4'-dimethyl-3-

Table 4
Effect of the temperature over the reactivity and selectivity of the complex **5**.

Entry	Temperature °C	Time min	Conversion of PhI (%)	TOF	Selectivity toward <i>trans</i> -stilbene (%)	Selectivity toward 1,1-diphenylethene (%)
1	90	1620	93	12.1	92	8
2	120	435	100	45.0	88	11
3	160	40	100	490.0	92	8
4 ^a	120	300	86	2.9	88	12

Standard reaction conditions: iodobenzene (1.794 mmol), styrene (2.602 mmol), Et₃N (2.152 mmol), complex **5** (0.091 μmol), solvent DMF (10 mL), catalyst:substrate ratio 1:19600. Time in minutes.

^a PdCl₂(PPh₃)₂:substrate ratio 1:1000.

oxopentenenitrile, paraformaldehyde, hydrochloric acid, ammonium hydroxide, acetonitrile (ACN) and dichloromethane (DCM) were purchased from Aldrich Chemical Co, Sigma and Fluka companies and were used as received. All solvents were distilled and dried by standard methods just before use. A sample of the PdCl₂(ACN)₂ salt **3** was prepared as described in the literature [13]. The pyrazolic Tröger's base PzTB **4**, was obtained when 5-amino-3-*tert*-butyl-1-phenylpyrazole was treated with paraformaldehyde in acetic acid, as described in the literature [12].

4.2. Analytical and physico-chemical measurements

Melting points were determined on a Büchi melting point apparatus and are uncorrected. IR spectra were recorded on a Perkin Elmer FT spectrophotometer series 2000 in KBr disks. ¹H and ¹³C NMR spectra were recorded on a Varian-Inova 500 MHz spectrometer operating at 500 MHz and 125 MHz respectively, and on a Bruker Avance 400 spectrophotometer operating at 400 MHz and 100 MHz respectively, using DMSO-*d*₆ as solvent and tetramethylsilane as internal standard. Microanalyses were performed on an Agilent elemental analyzer and the values are within ±0.4% of the theoretical values. Silica gel aluminum plates (Merck 60 F254) were used for analytical TLC. Catalytic reactions were carried out in a 50 mL 2-necked round bottom flask fitted with a condenser immersed into an oil bath and maintained at the desired temperature. The stirring was carried out by means of a spinbarr. Analysis of the content of the reaction mixtures were made by using an Agilent 6890A Chromatograph, with an AT5 capillary column (5% phenylmethylsiloxane) 30 m × 0.25 mm × 0.1 μm and the GC–MS

FID's were made by using a Jeol-GC-mate mass selective detector. Identification of the reaction products was carried out by GC–MS analysis (comparing with standard samples) and NMR techniques of the pure products after column chromatography on silica gel and DCM–AcOEt mixtures as eluent.

4.3. Synthesis of the Pd₄Cl₈(PzTB)₂ complex **5**

The reaction was performed under a nitrogen atmosphere using standard Schlenk techniques and vacuum line. A sample of PdCl₂(CH₃CN)₂ **3** (100 mg, 0.386 mmol) was added to a solution of PzTB **4** (90.4 mg, 0.194 mmol) dissolved in MeOH (3 mL). The reaction mixture was stirred for 1 h at ambient temperature. The red precipitated formed was filtered off, washed with MeOH and dried under reduced pressure yielding pure complex **5** 148 mg, 93% yield. Mp 266–267 °C ¹H NMR (500 MHz, [D₆] DMSO): δ = 1.06 (s, 18H, 11-H), 3.66 (d, *J*_{gem} = 16.0 Hz, 2H, 13-Ha), 4.30 (s, 2H, 14-H), 4.34 (d, *J*_{gem} = 15.5 Hz, 2H, 13-Hb), 7.30 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H, 9-H), 7.49 (t, *J* = 8.0 Hz, 4H, 8-H), 7.86 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H, 7-H) ppm. ¹³C NMR (125 MHz, [D₆] DMSO): δ = 29.0 (C-11), 32.7 (C-10), 48.9 (C-13), 67.2 (C-14), 102.1 (C-4), 120.6 (C-7), 125.8 (C-9), 129.2 (C-8), 139.1 (C-6),

Table 5
Crystal and structure refinement parameters for complex **5**.

Parameter	Value
Empirical formula	C ₆₀ H ₇₂ Cl ₁₂ N ₁₂ Pd ₄
Formula weight	1812.30
Temperature	298(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
Unit cell dimensions	a = 13.6868(10) Å, α = 90° b = 20.5808(15) Å, β = 101.3490(10)° c = 26.6607(19) Å, γ = 90°
Z	4
Volume	7363.1(9) Å ³
Density (calculated)	1.635 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.442 mm ⁻¹
F(000)	3616
Crystal size/shape/color	0.26 × 0.24 × 0.22 mm/Prism/Red
Theta range for data collection	1.81–25.36°
Diffraction method used/Scan	Mode Bruker Smart
omega scans	APEX AXS CCD area detector/
Index ranges	16 < h < 16, -24 < k < 24, -32 < l < 32
Reflections collected	60385
Independent reflections	13468 [R(int) = 0.0645]
Completeness to theta = 25.36°	99.7%
Max. and min. transmission	0.7723 and 0.6686
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data/restraints/parameters	13468/272/907
Goodness-of-fit on F ²	0.896
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0390, wR ₂ = 0.0703
R indices (all data)	R ₁ = 0.0652, wR ₂ = 0.0764
Largest diff. peak and hole	0.654 and -0.440 e.Å ⁻³

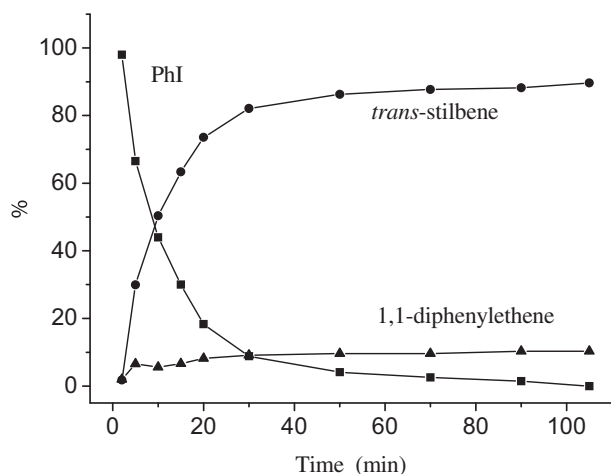


Fig. 5. Mercury drop test: Kinetic behavior for the Mizoroki–Heck C–C coupling reaction of iodobenzene and styrene catalyzed by complex **5** in the presence of an excess of mercury. Reaction conditions: iodobenzene (8.97 mmol), styrene (13.01 mmol), Et₃N (10.76 mmol), complex **5** (3.045 μmol), Hg(0) (125.7 μmol, 25.57 mg), temperature 120 °C, solvent DMF (50 mL), catalyst:substrate ratio 1:2950.

Table 6Selected bonding lengths (Å) and angles (°) for complex **5**.

Bond lengths		
Pd1–N1; 2.013(3)	Pd1–Cl2; 2.2582(12)	Pd1–Cl3; 2.3462(11)
Pd1–Cl1; 2.312(11)	Pd2–Cl1; 2.3035(12)	Pd2–Cl4; 2.2660(12)
Pd2–N16; 2.026(3)	Pd2–Cl3; 2.3496(11)	C5–Cl2; 1.519(5)
N1–N2; 1.364(4)	C6–N2; 1.343(5)	N2–C5; 1.343(5)
C3–N2; 1.354(5)	N3–C3; 1.08(5)	C3–C4; 1.366(5)
Bonding angles		
N1–Pd1–Cl1; 176.13(10)	N1–Pd1–Cl2; 91.16(9)	N1–Pd1–Cl3; 90.66(9)
N16–Pd2–Cl1; 175.03(10)	N16–Pd2–Cl4; 92.00(10)	N16–Pd2–Cl3; 89.80(9)
Cl2–Pd1–Cl3; 175.60(5)	Cl1–Pd1–Cl3; 86.49(4)	Cl4–Pd2–Cl3; 178.19(5)
N1–N2–Pd1; 119.70(2)	Cl2–Pd1–Cl1; 91.87(4)	Cl4–Pd2–Cl1; 91.58(4)
N1–N2–C6; 125.21(3)	C3–N2–C6; 125.22(3)	C3–N2–N1; 109.30(3)

145.1 (C-3), 156.0 (C-5) ppm. $C_{58}H_{68}Cl_8N_{12}Pd_4$ (1646.52): calcd. C 41.05, H 4.01, N 16.73; found C 41.16, H 4.16, N 16.68.

4.4. Crystal structure of complex **5**

Crystals suitable for single X-ray diffraction were grown by diffusing pentane into a DCM solution. Crystallographic data were collected at 298 K on a Bruker Smart APEX AXS CCD area diffractometer using Mo-K α X-ray radiation ($\lambda = 0.71073$ Å) and deposit at Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC reference: 775353). The main crystallographic data of complex **5** are listed in (Tables 5 and 6).

4.5. General procedure for the model C–C coupling Mizoroki–Heck reactions

In a typical experiment according to (Scheme 2), a mixture of iodobenzene (1.787 mmol), styrene (2.602 mmol), Et_3N (2.152 mmol), complex **5** (1.158 μ mol) and DMF (8 mL) in a 50 mL 2-necked bottle was immersed in a pre-heated oil bath at 120 °C with magnetic stirring. Samples were removed from the reaction mixture at regular intervals and analyzed by GC–MS until complete consumption of iodobenzene. *trans*-Stilbene, mp 123–124 °C (Lit. mp 122–124 °C) [21]; (*E*)-4-nitrostilbene, mp 156–158 °C, (Lit. mp 157 °C) [22]. 1H NMR (400 MHz, $[D_6]$ DMSO): $\delta = 7.34$ (t, $J = 7.2$ Hz, 1H, Ph-H), 7.41 (d, $J = 15.2$ Hz, 1H, *Htrans*), 7.42 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H, Ph-H), 7.53 (d, $J = 16.8$ Hz, 1H, *Htrans*), 7.68 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H, Ph-H), 7.87 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.23 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-H) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, $[D_6]$ DMSO): $\delta = 124.5, 126.8, 127.6, 127.8, 129.2, 129.3, 133.7, 136.7$ (Cq), 144.5 (Cq), 146.7 (Cq) ppm. (*E*)-4-Methoxystilbene, mp 132–133 °C, (Lit. mp 131–132 °C) [23]. 1H NMR (400 MHz, $[D_6]$ DMSO): $\delta = 3.78$ (s, 3H, OCH_3), 6.96 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ph-H), 7.09 (d, $J = 16.4$ Hz, 1H, *Htrans*), 7.20 (d, $J = 16.4$ Hz, 1H, *Htrans*), 7.24 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H, Ph-H), 7.36 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H, Ph-H), 7.56 (bt, 4H, Ar-H) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, $[D_6]$ DMSO): $\delta = 55.6$ (OCH_3), 114.6, 126.5, 126.6, 127.6, 128.3, 128.5, 129.1, 130.1 (Cq), 137.8 (Cq), 159.5 (Cq) ppm.

Acknowledgments

Authors wish to credit the Universidad del Quindío, Armenia-Colombia, the Universidad del Valle, Cali-Colombia, and the Instituto

de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México-Mexico for financial support.

Appendix A. Supplementary material

CCDC 775353 contains the supplementary crystallographic data for for complex **5**. These data can be obtained free of charge from the Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

References

- [1] (a) J. Tröger, J. Prakt. Chem. 63 (1887) 225–245; (b) M.D. Cowart, I. Sucholeiki, R.R. Bukownik, C.S. Wilcox, J. Am. Chem. Soc. 110 (1988) 6204–6210.
- [2] (a) M. Demeunynck, A. Tatibouët, in: G.W. Gribble, T.L. Gilchrist (Eds.), Prog. Heterocycl. Chem., 11, Pergamon, Oxford, 1999, pp. 1–20; (b) B.G. Bag, Curr. Sci. 68 (1995) 279–288.
- [3] (a) S. Paliwal, S. Geib, C.S. Wilcox, J. Am. Chem. Soc. 116 (1994) 4497–4498; (b) E. Kim, S. Paliwal, C.S. Wilcox, J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 11192–11193; (c) K. Nakamura, K.N. Houk, Org. Lett. 1 (1999) 2049–2051.
- [4] (a) S. Goswami, K. Ghosh, Tetrahedron Lett. 38 (1997) 4503–4506; (b) S. Goswami, K. Ghosh, S. Dasgupta, J. Org. Chem. 65 (2000) 1907–1914; (c) A.P. Hansson, P.-O. Norrby, K. Wärnmark, Tetrahedron Lett. 39 (1998) 4565–4568.
- [5] (a) M. Miyake, C.S. Wilcox, Heterocycles 57 (2002) 515–522; (b) A.A. Ibrahim, M. Matsumoto, Y. Miyahara, K. Izumi, M. Suenaga, N. Shimizu, T. Inazu, J. Heterocycl. Chem. 35 (1998) 209–215; (c) B.G. Bag, G. von Kiedrowski, Angew. Chem. Int. Ed. 38 (1999) 3713–3714.
- [6] Y. Goldberg, H. Alper, Tetrahedron Lett. 36 (1995) 369–372.
- [7] M.S. Khoshbin, M.V. Ovchinnikov, C.A. Mirkin, J.A. Golen, A.L. Rheingold, Inorg. Chem. 45 (2006) 2603–2609.
- [8] (a) C. Bresson, M. Luhmer, M. Demeunynck, A. Kirsch-De Mesmaeker, F. Pierard, Tetrahedron Lett. 45 (2004) 2863–2866; (b) O. Van Gijte, A. Tatibouët, M. Demeunynck, J. Lhomme, A. Kirsch-De Mesmaeker, Tetrahedron Lett. 38 (1997) 1567–1570.
- [9] T. Weilandt, U. Kiehne, G. Schnakenburg, A. Lützen, Chem. Commun. (2009) 2320–2322.
- [10] (a) R.F. Heck, Pure Appl. Chem. 50 (1978) 691–701; (b) R.F. Heck, W.A. Herrmann, Angew. Chem. Int. Ed. 41 (2002) 1290–1309.
- [11] S. Bräse, A. de Meijere, in: A. de Meijere, F. Diederich (Eds.), Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions, second ed., Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2004, pp. 218–225.
- [12] For the synthesis of compound **4** see (a) R. Abonia, A. Albornoz, H. Larrahondo, J. Quiroga, B. Insuasty, H. Insuasty, A. Hormaza, A. Sánchez, M. Nogueras, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 (2002) 1588–1591; (b) R. Abonia, E. Rengifo, J. Quiroga, B. Insuasty, A. Sánchez, J. Cobo, J.N. Low, M. Nogueras, Tetrahedron Lett. 43 (2002) 5617–5620.
- [13] Compound **3** was obtained following a similar procedure as described by A.G.M. Mostafa-Hossain, T. Nagaoka, K. Ogura, Electrochim. Acta 41 (1996) 2773–2780.
- [14] K. Nakamoto, in: J. Wiley, Sons (Eds.), Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B, sixth ed., Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2009, p. 193.
- [15] R.J. Goodfellow, P.L. Goggin, L.M. Venanzi, J. Chem. Soc. A (1967) 1897–1900.
- [16] (a) U. Kiehne, T. Weilandt, A. Lützen, Org. Lett. 9 (2007) 1283–1286; (b) T. Weilandt, U. Kiehne, J. Bunzen, G. Schnakenburg, A. Lützen, Chem. Eur. J. 16 (2010) 2418–2426.
- [17] (a) M. Oestreich, in: M. Oestreich (Ed.), The Mizoroki–Heck Reaction, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, United Kingdom, 2009, pp. 56–57; (b) V.P. Böhm, W.A. Herrmann, Chem. Eur. J. 7 (2001) 4191–4197.
- [18] C. Amatore, A. Jutand, Acc. Chem. Res. 33 (2000) 314–321.
- [19] (a) D.R. Anton, R.H. Crabtree, Organometallics 2 (1983) 855–859; (b) J.A. Widegren, R.G. Finke, J. Mol. Catal. A 198 (2003) 317–341.
- [20] (a) W.A. Herrmann, C. Brossmer, K. Öfele, C.P. Reisinger, T. Priermeier, M. Beller, H. Fischer, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 34 (1995) 1844–1848; (b) M. Larhed, A. Hallberg, J. Org. Chem. 61 (1996) 9582–9584; (c) M.R. Buchmeiser, K. Wurst, J. Am. Chem. Soc. 121 (1999) 11101–11107.
- [21] J.C. van Miltenburg, J.A. Bouwstra, J. Chem. Thermodyn. 16 (1984) 61–65.
- [22] F. Bergmann, D. Schapiro, J. Org. Chem. 12 (1947) 57–66.
- [23] L.-T. Chu, P.-C. Yu, B.-J. Wu, Y.-C. Liao, C.-H. Chow, Heterocycles 71 (2007) 165–173.